

**Verschiebestrom induzierte Deformationswellen in  $\text{LiNbO}_3$   
gemessen mittels Schrotrausch-limitierter  
Femtosekunden-Röntgenbeugung**

**D I S S E R T A T I O N**

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)  
im Fach Physik

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
Institut für Physik  
Humboldt-Universität zu Berlin

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin  
Prof. Dr.-Ing. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
Prof. Dr. Elmar Kulke

von  
**Herr M.Sc. Marcel Holtz**

Gutachter:           1. Prof. Dr. Thomas Elsässer  
                          2. Prof. Dr. Oliver Benson  
                          3. Prof. Dr. Matias Bargheer

Eingereicht am:       19.02.2018

Tag der Disputation:  12.06.2018





# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wird die Kopplung von einer ultraschnellen optischen Interband-Anregung und der Erzeugung von akustischen Phononen im ferroelektrischen Prototyp-Material Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) studiert. Unter Verwendung der Anrege-Abfrage-Technik wird  $\text{LiNbO}_3$  mit ultrakurzen optischen Lichtimpulsen angeregt und der Einfluss auf das Kristallgitter mit harten Femtosekunden-Röntgenimpulsen abgefragt.

Zur Erzeugung der ultrakurzen Röntgenimpulse (100 fs) wird eine kompakte, lasergetriebene Femtosekunden-Röntgenquelle mit einer 1 kHz Repetitionsrate genutzt. Aufgrund der spezifischen Bauart dieser Röntgenquelle unterliegt der generierte Kupfer  $K_\alpha$ -Photonenfluss gewissen Schwankungen auf unterschiedlichen Zeitskalen. Zur Einschätzung des Optimierungspotentials der Anrege-Abfrage-Experimente werden daher sowohl die räumlichen und zeitlichen Schwankungen des Photonенflusses als auch die Photonen-Statistik der Röntgenquelle analysiert. Die Untersuchungen ergeben, dass das implementierte Normierungskonzept, bei dem die optischen Anrege-Impulse durch einen mechanischen 500 Hz Chopper blockiert werden, eine Messung sehr nahe am Schrotrausch-Limit der Poisson-Statistik ermöglicht.

Mit diesem experimentellen Aufbau kann die Antwort des  $\text{LiNbO}_3$ -Kristallgitters auf eine nichtlineare optische Anregung untersucht werden. Die Stärke und die zeitliche Evolution der beobachteten integralen Röntgen-Reflektivität ausgewählter Bragg-Reflexionen ist charakteristisch für die Propagation von starken akustischen Deformationswellen in einem homogen angeregten Einkristall. Überraschenderweise weisen sowohl die Polarisierung als auch die Propagationsgeschwindigkeit der aktivierten Phononmoden eine hohe Anisotropie in Abhängigkeit der Ausrichtung der ferroelektrischen Achse relativ zur Polarisierung der optischen Anrege-Impulse auf.

Die bekannten Kopplungsmechanismen, wie das elektronische Deformationspotential oder die anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung, sind zur Erklärung der akustischen Deformationswellen mit der beobachteten Amplitude und der hohen Anisotropie ungeeignet. Stattdessen konnte gezeigt werden, dass die impulsive mechanische Spannung über den piezoelektrischen Effekt erzeugt wird. Die dafür notwendige makroskopische elektrische Polarisierung resultiert aus einem photoinduzierten Verschiebestrom, welcher die Folge der optischen Interband-Anregung mittels Zwei-Photonen-Absorption ist. Diese optisch-elektrisch-mechanische Kopplung zwischen dem nichtlinearen Leitfähigkeitstensor fünfter Ordnung, dem piezoelektrischen Tensor und den relevanten Phononmoden ermöglicht eine vollkommene Beschreibung der experimentellen Beobachtungen.



# Abstract

The coupling between an ultrafast optical interband excitation and the generation of acoustic phonons in the ferroelectric prototype material lithium niobate ( $\text{LiNbO}_3$ ) is studied. Employing the pump-probe technique,  $\text{LiNbO}_3$  is excited optically with ultrashort light pulses while the impact on the crystal lattice is probed by femtosecond hard x-ray pulses.

A compact, laser-driven femtosecond x-ray source with a 1-kHz repetition rate provides 100-fs pulses for time-resolved experiments. Due to the specific design of the source, the flux of the generated copper  $K_\alpha$ -photons shows variations on different timescales. To evaluate the optimization potential for the pump-probe experiments, both the spatial and the temporal fluctuations of the photon flux and statistics of the x-ray source are analyzed. The investigations show that the implemented normalization concept, in which the optical excitation pulses are blocked by a mechanical 500-Hz chopper, allows measurements very close to the shot-noise limit of the Poisson statistics.

With this experimental arrangement, the response of the  $\text{LiNbO}_3$  crystal lattice to a nonlinear optical excitation can be investigated. The strength and temporal evolution of the observed integrated x-ray reflectivity of selected Bragg reflections are consistent with the propagation of a strong acoustic strain front in a homogeneously excited single crystal. Surprisingly, both the polarization of the activated phonon modes and the propagation velocity show a high anisotropy as a function of the ferroelectric axis orientation relative to the polarization of the optical excitation pulses.

The previously known coupling mechanisms, such as the electronic deformation potential or the anharmonic phonon-phonon interaction, are insufficient to explain the observed deformation amplitude and high anisotropy of the acoustic strain fronts. Instead, it is shown that the impulsive mechanical stress is generated via the piezoelectric effect. The required macroscopic electrical polarization is a result of a photoinduced shift current, which in turn is generated by the optical interband excitation via two-photon absorption. This optical-electrical-mechanical coupling between the fifth-order nonlinear conductivity tensor, the piezoelectric tensor, and the relevant phonon modes fully describe the experimental observations.



## Publikationsliste

1. C. Hauf, A. H. Salvador, M. Holtz, M. Woerner and T. Elsaesser, “Soft-mode driven polarity reversal in ferroelectrics mapped by ultrafast x-ray diffraction”, *Structural Dynamics*, **5**, 024501 (2018)
2. M. Holtz, C. Hauf, J. Weisshaupt, A. H. Salvador, M. Woerner and T. Elsaesser, “Towards shot-noise limited diffraction experiments with table-top femtosecond hard x-ray sources”, *Structural Dynamics*, **4**, 054304 (2017)
3. M. Holtz, C. Hauf, A. H. Salvador, R. Costard, M. Woerner and T. Elsaesser, “Shift-current-induced strain waves in  $\text{LiNbO}_3$  mapped by femtosecond x-ray diffraction”, *Physical Review B*, **94**, 104302 (2016)
4. J. Weisshaupt, V. Juvé, M. Holtz, M. Woerner and T. Elsaesser, “Theoretical analysis of hard x-ray generation by nonperturbative interaction of ultrashort light pulses with a metal”, *Structural Dynamics* **2**, 024102 (2015)
5. V. Juvé, M. Holtz, F. Zamponi, M. Woerner, T. Elsaesser and A. Borgschulte, , “Field-Induced Dynamics of Correlated Electrons in  $\text{LiH}$  and  $\text{NaBH}_4$ ”, *Ultrafast Phenomena XIX* **162**, 241-243 (2015)
6. J. Weisshaupt, V. Juvé, S. Ku, M. Holtz, M. Woerner, T. Elsaesser, S. Ališauskas, A. Pugžlys and A. Baltuška, , “Sub-100 fs mid-infrared pulses as driver for a table-top hard x-ray source”, *Ultrafast Phenomena XIX* **162**, 770-773 (2015)
7. J. Weisshaupt, V. Juvé, M. Holtz, S. Ku, M. Woerner, T. Elsaesser, S. Ališauskas, A. Pugžlys and A. Baltuška, “High-brightness table-top hard x-ray source driven by sub-100-femtosecond mid-infrared pulses”, *Nature Photonics* **8**, 927-930 (2014)
8. M. Woerner, M. Holtz, V. Juvé, T. Elsaesser and A. Borgschulte, “Femtosecond x-ray diffraction maps field-driven charge dynamics in ionic crystals”, *Faraday Discuss.* **171**, 373-392 (2014)
9. V. Juvé, M. Holtz, F. Zamponi, M. Woerner, T. Elsaesser, and A. Borgschulte, “Field-driven dynamics of correlated electrons in  $\text{LiH}$  and  $\text{NaBH}_4$  revealed by femtosecond x-ray diffraction”, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 217401 (2013)



# Inhaltsverzeichnis

<b>Publikationsliste</b>	<b>vii</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>ix</b>
<b>I Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>II Grundlagen</b>	<b>7</b>
II.1 Physikalische Eigenschaften von Lithiumniobat . . . . .	7
II.2 <i>Bulk-photovoltaic effect: Shift current</i> . . . . .	11
II.3 Kopplung von Kristallgitter und Elektronensystem in $\text{LiNbO}_3$ . . . . .	18
II.4 Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen . . . . .	23
II.4.1 Kinematische Beugungstheorie: Einfachstreuung . . . . .	24
II.4.2 Dynamische Beugungstheorie: Mehrfachstreuung . . . . .	28
II.4.3 Kristall Mosaizität: <i>Ideally perfect vs. ideally imperfect</i> . . . . .	31
II.4.4 Zeitaufgelöste Röntgenbeugung . . . . .	32
<b>III Experimentelle Methoden</b>	<b>35</b>
III.1 Methoden zur Erzeugung ultrakurzer Röntgenimpulse . . . . .	36
III.2 Titan:Saphir-Lasersystem . . . . .	39
III.3 Lasergetriebene Erzeugung von Femtosekunden-Röntgenimpulsen . . . . .	41
III.4 Aufbau zur Erzeugung und zur Abfrage mit Femtosekunden-Röntgenimpulsen . . . . .	45
III.5 Flächen- und Dioden-Röntgen-Detektoren . . . . .	50
III.6 Räumliche & temporale Überlapp-Optimierung an Bismut . . . . .	53
<b>IV Schrotrausch-Limit des Femtosekunden-Röntgenbeugungsexperiments</b>	<b>59</b>
IV.1 Ideale Poisson- und chaotische Lichtquelle . . . . .	60
IV.2 Experimentelle Photonen-Verteilungsfunktionen . . . . .	63
IV.3 Photonenflussschwankungen und Ursachen . . . . .	65
IV.4 Normierungskonzepte . . . . .	70
IV.4.1 Der ideale & verlustfreie Strahlteiler . . . . .	70
IV.4.2 Verbesserung des SNR durch geeignete Normierungskonzepte . . . . .	73
IV.4.3 Einzelschuss SNR (SSNR) in Abhängigkeit vom mittleren Photonenfluss . . . . .	75
IV.4.4 Verschiedene realisierbare Normalisierungskonzepte . . . . .	78
IV.5 Genutzte Normierungsmethode: „Mechanischer Chopper“ . . . . .	82
IV.5.1 Wahl der Signal-Definition . . . . .	85
IV.5.2 Charakter der lasergetriebenen Femtosekunden-Röntgenquelle . . . . .	86
IV.5.3 Ausblick und Möglichkeit zur Untersuchung der Raumwinkelfluktuationen . . . . .	89

<b>V</b>	<b>Verschiebestrom induzierte Deformationswellen in LiNbO<sub>3</sub></b>	<b>93</b>
V.1	Optische Anregung von LiNbO <sub>3</sub> . . . . .	94
V.1.1	Anregung via Zwei-Photonen-Absorption . . . . .	98
V.1.2	Erzeugung der zweiten Harmonischen & Impulsverbreiterung . . . . .	99
V.1.3	Optimale Anrege-Impulsdauer . . . . .	102
V.2	Statische Röntgenbeugung an LiNbO <sub>3</sub> . . . . .	105
V.3	Femtosekunden-Röntgendiffraktion an LiNbO <sub>3</sub> . . . . .	108
V.4	Deformationswellen in Abhängigkeit der Anrege-Laserimpuls-Polarisation . . . . .	115
V.5	Vorzeichen der Deformationsamplitude: <i>Rocking curves</i> . . . . .	119
V.6	Modellierung der Deformationswelle mit dem Darwin Formalismus . . . . .	121
V.7	Einfluss der Mosaizität auf die Kristall-Reflektivität $\Delta R/R$ . . . . .	125
V.8	Abschätzung der Mechanismen zur Stress-Erzeugung . . . . .	127
V.9	Stress-Erzeugung durch den Zwei-Photonen-Verschiebestrom . . . . .	131
V.10	Kopplung von elektrischer Polarisation und Kristallgitter . . . . .	133
V.11	Akustische Phononmoden im anisotropen Kristall . . . . .	135
<b>VI</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>139</b>
<b>A</b>	<b>Optimierung der Anrege-Impulsdauer durch Dispersion: Grundlagen</b>	<b>143</b>
<b>B</b>	<b>Charakterisierung der Anrege-Laserimpulse durch Selbstbeugung</b>	<b>145</b>
<b>C</b>	<b>Darwin Formalismus zur Berechnung der Kristall-Reflektivität</b>	<b>147</b>
<b>D</b>	<b>Experimentelle Details und Optimierungen</b>	<b>153</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>157</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>159</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>161</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>189</b>
	<b>Selbstständigkeitserklärung</b>	<b>191</b>



# I Einleitung

Die erstmalige und noch bis heute gültige Abschätzung des Radius des Erdkerns durch Beno Gutenberg im Jahre 1913 ist ein herausragendes Beispiel dafür, wie durch die systematische Analyse der Propagation von Erdbebenwellen detaillierte Informationen über die ansonsten kaum zugänglichen Aspekte des inneren Aufbaus und der Dynamik von kondensierter Materie gewonnen werden kann [1, 2].

Die Erzeugung, Propagation und Verstärkung von akustischen Deformationsfronten (akustische Phononen) sind für ein breites Spektrum der Festkörperphysik von entscheidender Bedeutung [3, 4]. Im mikroskopischen Maßstab können diese Deformationswellen z.B. dafür genutzt werden, die Dynamik von Oberflächen und Grenzflächen von Flüssigkeiten und Festkörpern zu untersuchen [5–7]. Weiterhin kann die statische und dynamische Verzerrung von Festkörpern dazu dienen, die mechanischen und elektronischen Eigenschaften von Materialien zu modifizieren [8–10]. Aufgrund der Kopplung vom Kristallgitter und der elektronischen Bandstruktur bzw. der Phonon-Dispersionsrelation kann das Einwirken einer Kraft somit einen direkten Einfluss auf die Eigenschaften des Materials ausüben [11–14].

Prominente Beispiele in der Literatur zeigen, dass eine extern induzierte Kristallverzerrung unter anderem dazu genutzt werden kann, die ferroelektrischen Eigenschaften von Materialien zu variieren [15–17]. Durch eine solche transiente Verzerrung kann z.B. in Strontiumtitanat (STO) die Sprungtemperatur des Phasenübergangs erhöht werden, sodass diese oberhalb der Raumtemperatur liegt und sich eine ferroelektrische Achse ausbildet [16, 17]. Darüber hinaus ist im ferroelektrischen Bariumtitanat mit Hilfe einer induzierten Kristallverzerrung eine Erhöhung der elektrooptischen Koeffizienten und eine Verstärkung der spontanen Polarisierung möglich [18]. Im Kontrast hierzu führt eine Kristallverzerrung in Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) zur vollständigen Abnahme der spontanen Polarisierung [9, 10].

Die Erzeugung der transienten Kristallverzerrungen erfordert eine Kraft auf das Kristallgitter, welche unter anderem durch eine optische Anregung hervorgerufen werden kann [9, 16–20]. Durch den Einsatz ultraschneller Laserimpulse kann diese optisch-induzierte Verzerrung dazu dienen, die räumliche Verteilung der elektronischen Eigenschaften auf der Pikosekunden-Zeitskala zu kontrollieren. Umgekehrt kann die Analyse der Charakteristika von akustischen Deformationswellen einen detaillierten Einblick in die noch unerforschten Kopplungsmechanismen zwischen einer elektronischen Anregung und der darauffolgenden Antwort des Kristallgitters liefern. Durch die Erzeugung von akustischen Deformationswellen mit kontrollierbarer Polarisierung und Propagationsgeschwindigkeit können außerdem neue Möglichkeiten der Material- und Grenzflächenuntersuchung erschlossen werden.

In der vorliegenden Arbeit soll daher die Kopplung von einer schnellen optischen Interband-Anregung des elektronischen Systems und der Erzeugung von akustischen Phononen in Einkristallen des ferroelektrischen Prototyp-Materials Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) untersucht werden. Zwei der möglichen Kopplungsmechanismen sind das elektronische Deformationspotential und die anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung, die bereits in der Vergangenheit in anderen Materialien ausführlich erforscht wurden [11, 21]. Im ersten Fall führt eine photoinduzierte Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren typischerweise zur Umverteilung von Elektronen zwischen den Bändern der elektronischen Bandstruktur und kann eine Modulation dieser Bandstruktur verursachen. Diese Variation des elektronischen Systems kann eine quasi-instantane mechanische Spannung innerhalb des Kristalls hervorrufen. Im zweiten Fall verursacht ein Anstieg der Temperatur eine Umbesetzung der Phononmoden, wodurch ebenfalls die mechanische Spannung innerhalb des Kristalls variiert wird.

Ein weiterer Kopplungsmechanismus kann in nicht-zentrosymmetrischen, piezoelektrischen Festkörpern auftreten, zu denen  $\text{LiNbO}_3$  gehört. In diesen Materialien kann ein induziertes elektrisches Feld über den piezoelektrischen Effekt eine Kraft auf das Kristallgitter ausüben. Anstelle eines externen elektrischen Feldes, das durch Elektroden oder mittels THz-Strahlung angelegt wird, kann dieses basierend auf einer makroskopischen elektrischen Polarisierung durch einen photoinduzierten Strom, dem sogenannten Verschiebestrom oder *shift current*, erzeugt werden [22–24]. Für  $\text{LiNbO}_3$  sind bisher keine Informationen über die Beiträge der möglichen Kopplungsmechanismen bekannt. Diese sollen daher im Rahmen dieser Arbeit detailliert untersucht werden.

Zum Beleuchten dieser Fragestellung ist die Femtosekunden-Röntgenbeugung besonders gut geeignet, da aufgrund der impulsiven mechanischen Spannung (*stress*) durch die erwähnten Kopplungsmechanismen eine Erzeugung von (kohärenten) akustischen Phonon-Wellenpaketen zu erwarten ist. Diese sogenannten *strain waves* zeichnen sich durch die Propagation von Deformationswellen mit einem verzerrten Netzebenenabstand (*strain*) aus. Für eine homogene Anregung propagieren diese mit Schallgeschwindigkeit parallel zur Flächennormalen der Oberflächen in den Kristall. Für Einkristalle führt dies aufgrund der geänderten Gitterkonstanten üblicherweise sowohl zu einer Verschiebung des Beugungswinkels der Bragg-Reflexion als auch zu einer Zunahme der integralen Reflektivität. Der letztgenannte Aspekt beruht hierbei auf der Mehrfachstreuung und einem Ungleichgewicht zwischen der Extinktions- und der Absorptionslänge der abfragenden Röntgenstrahlung. Die zeitliche Evolution von Deformationswellen wurde bereits an verschiedenen einkristallinen Halbleiter-, Nanoschicht- und Heterostruktur-Materialien untersucht [8, 20, 25–28] und konnte im Rahmen der dynamischen Beugungstheorie erfolgreich beschrieben werden [29–32].

Zu den prominenten Beispielen, die diese piezoelektrische Kopplung studieren, gehören z.B. das Femtosekunden-Röntgenstreuungsexperiment an einer 20 nm dünnen, ferroelektrischen  $\text{PbTiO}_3$ -Nanoschicht durch Daranciang et al. in 2012 [19]. In diesem Experiment wird eine starke strukturelle Änderung des Kristallgitters beobachtet, die aus einem photoinduzierten Stress durch eine piezoelektrische Kopplung von dem Kristallgitter und der elektrischen

---

Polarisation resultiert. Die elektrische Polarisation geht hierbei aus dem intrinsischen Verschiebestrom hervor, welcher durch die optische Interband-Anregung mittels eines resonanten Laserimpulses erzeugt wird.

Ein weiteres Beispiel für diese Kopplung konnte 2014 erfolgreich von Schick et al. in einer  $\text{BiFeO}_3$ -Nanoschicht (35 nm) untersucht werden [20]. Die Erzeugung der photoinduzierten mechanischen Spannung durch einen Verschiebestrom erfolgt erneut durch die resonante Absorption eines ultrakurzen Laserimpulses. Die Antwort des Kristallgitters auf die quasi-instantane mechanische Spannung wird mittels der Femtosekunden-Röntgenbeugung studiert. Die resultierende Expansion der Gitterkonstanten wird anhand der transienten Änderung des Beugungswinkels einer Bragg-Reflexion nachgewiesen. Auch in diesem Fall erfolgt die Kopplung über den piezoelektrischen Effekt. Die Diskussion zeigt, dass eine Kopplung aufgrund der erzeugten Elektron-Loch-Paare über das Deformationspotential zu einer Kontraktion des Kristallgitters führen würde. Darüber hinaus sind sowohl die Diffusion von Ladungsträgern (mit hoher Mobilität) als auch die anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung durch die Erwärmung des Films nicht zur Erklärung der Beobachtungen geeignet.

Die Fragestellung dieser Arbeit zielt darauf ab, die Beiträge der erwähnten möglichen Kopplungsmechanismen in einem mehreren Mikrometer dicken  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall anstelle einer Nanoschicht detailliert zu untersuchen. Das Ferroelektrikum  $\text{LiNbO}_3$  eignet sich insbesondere, da aus der Literatur hervorgeht, dass ein Verschiebestrom existiert, der sowohl durch lineare [22] als auch durch Multi-Photonen-Absorption [23] hervorgerufen werden kann. Für  $\text{LiNbO}_3$  wurde belegt, dass der Verschiebestrom aufgrund linearer Absorption von Licht überwiegend entlang der ferroelektrischen c-Achse fließt [22, 33, 34]. Dieser Strom ist quadratisch vom optischen elektrischen Feld abhängig, wobei die Symmetrie durch den Leitfähigkeitstensor dritter Ordnung beschrieben wird [35]. Im Kontrast zu den erwähnten Experimenten an dünnen ferroelektrischen Filmen erfolgt die Interband-Anregung von  $\text{LiNbO}_3$  mit einer elektronischen Bandlücke von 3.7 eV durch die Multi-Photonen-Absorption von Licht [23]. Die Antwortfunktion des Kristallgitters auf diesen photoinduzierten Strom sowie der dominante Kopplungsmechanismus zwischen einer optischen Interband-Anregung und den akustischen Phononen sind bisher für  $\text{LiNbO}_3$  unbekannt und sollen daher detailliert erforscht werden.

Um die ultraschnelle Dynamik dieser atomaren Prozesse zeitlich auflösen zu können, wird in Analogie zur optischen Ultrakurzzeitspektroskopie die experimentelle Anrege-Abfrage-Technik genutzt. Dabei erzeugt ein ultrakurzer, optischer Laserimpuls einen reversiblen Nichtgleichgewichtszustand in einer kristallinen Probe. Dieser Zustand kann mit Hilfe einer variablen Propagationsdauer der Lichtimpulse zu unterschiedlichen Zeitpunkten durch einen ultrakurzen Röntgenimpuls abgefragt werden. [21, 36, 37]. Erste Femtosekunden-Röntgenbeugungsexperimente zur Untersuchung mikroskopischer Prozesse der kondensierten Materie mit einer atomaren räumlichen und zeitlichen Auflösung wurden im Jahr 1997 erfolgreich dazu genutzt, die laserinduzierte thermische Abnahme der kristallinen Ordnung eines organischen Films auf der Sub-Pikosekunden-Zeitskala zu studieren [38]. Die Änderungen der Position und der Intensität der Debye-Scherrer-Ringe einer Pulver-Probe oder der

Bragg-Reflexionen eines Einkristalls geben Aufschluss über die strukturelle oder elektronische Evolution des Systems. Zu den so beobachtbaren Effekten zählen insbesondere die Änderung der Gitterkonstanten, die Kristallordnung (Mosaizität), die Erzeugung (kohärenter) optischer und akustischer Phononen sowie die Umverteilung der Valenzelektronen oder die Verschiebung von den Atomen innerhalb der Einheitszelle [21, 36, 39–44].

Die hierfür notwendigen ultrakurzen Röntgenimpulse mit einer 300 fs Impulsdauer und 30 keV Photonenenergie konnten erstmals 1996 mittels eines Femtosekunden-Lasersystems in Kombination mit einem Teilchenbeschleuniger via Thomson-Streuung generiert werden [45]. Zur Erzeugung der Femtosekunden-Röntgenimpulse wird in den hier diskutierten Experimenten eine kompakte, lasergetriebene Femtosekunden-Röntgenquelle verwendet. Der auf eine dünne Kupferfolie fokussierte Laserstrahl erzeugt einen Kupfer  $K_\alpha$ -Photonenfluss von  $4 \times 10^6$  Photonen / s am Probenort [46–48]. Die implementierte Normierungsmethode mit einem mechanischen Chopper zum periodischen Blockieren der Anrege-Lichtimpulse ermöglicht es, geringe Änderungen der gebeugten Intensität bis zu  $\Delta I/I \approx 10^{-3}$  zu bestimmen [43, 44, 49]. Die zeitliche Auflösung der so realisierbaren Anrege-Abfrage-Experimente beträgt etwa 100 fs und ist aufgrund der intrinsischen Synchronisation der Lichtimpulse im Wesentlichen durch die Röntgen-Impulsdauer bestimmt [46–48].

In dieser Dissertation wird anhand des ferroelektrischen Materials  $\text{LiNbO}_3$  untersucht, wie die Beiträge der verschiedenen Kopplungsmechanismen zwischen einer optischen Interband-Anregung und des Kristallgitters verteilt sind. Hierzu wird insbesondere die für einen makroskopischen Kristall bislang kaum untersuchte Kopplung von einer elektrischen Polarisierung durch einen Verschiebestrom über den piezoelektrischen Effekt detailliert erforscht. Durch die tensoriale Verknüpfung des Verschiebestroms in Abhängigkeit der optischen elektrischen Felder bei einer optischen Anregung und dem piezoelektrischen Tensor ist ein neuartiger und komplexerer Zusammenhang zu erwarten. Zur Unterscheidung der verschiedenen Mechanismen wird die experimentelle Geometrie so gewählt, dass die Abhängigkeit zwischen den optischen elektrischen Feldern und der kristallographischen Achsen von  $\text{LiNbO}_3$  bei konstanter Anregungsdichte des abgefragten Volumens studiert werden kann.

Dazu werden zunächst in Kapitel II die charakteristischen Eigenschaften von  $\text{LiNbO}_3$  vorgestellt. Außerdem wird der physikalische Effekt des Verschiebestroms durch einen Ein-Photon- und Zwei-Photonen-*bulk-photovoltaic effect* erläutert und mit der optischen Gleichrichtung verglichen. Anschließend werden weitere bekannte Kopplungsmechanismen zwischen der optischen Anregung und dem Kristallgitter vorgestellt, sowie die relevanten theoretischen Aspekte der kinematischen und der dynamischen Röntgenbeugung eingeführt. Darauf folgend werden in Kapitel III der experimentelle Aufbau des Femtosekunden-Röntgenbeugungsexperiments, die Erzeugung der ultrakurzen Röntgenimpulse, sowie die Messung und Optimierung des temporalen und räumlichen Überlapps der Lichtimpulse behandelt. Im Kapitel IV erfolgt eine detaillierte Analyse der Photonen-Statistik der Röntgenquelle. Dies ist notwendig, da der Photonenfluss der verwendeten Röntgenquelle gewissen Schwankungen auf unterschiedlichen Zeitskalen unterliegt. Dabei wird der Einfluss verschiedener Normierungskonzepte auf die Sen-

---

sitivität des Anrege-Abfrage-Experiments untersucht. Durch eine Gegenüberstellung zu zwei Modell-Lichtquellen wird eine quantitative Abschätzung der Qualität der Messdaten ermöglicht. Das Kapitel V ist der Interpretation der experimentellen Beobachtungen gewidmet, die durch die zeitaufgelöste Röntgenbeugung an  $\text{LiNbO}_3$  gewonnen werden. Zunächst wird die optimale Möglichkeit der ultraschnellen, optischen Anregung studiert und sowohl die statischen als auch die zeitaufgelösten Messdaten der Röntgenbeugungsexperimente vorgestellt. Im Anschluss werden die beobachteten Effekte gedeutet sowie qualitativ und quantitativ mit den zu erwartenden Kopplungsmechanismen verglichen. Die Zusammenfassung der Resultate sowie ein Ausblick auf mögliche künftige Experimente ist in Kapitel VI zu finden.

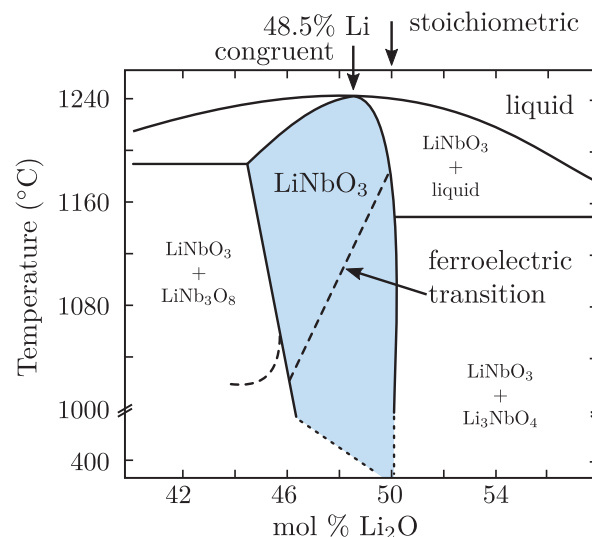


## II Grundlagen

### II.1 Physikalische Eigenschaften von Lithiumniobat

**Lithiumniobat** ( $\text{LiNbO}_3$ ) ist eines der wichtigsten kristallinen, dielektrischen Materialien für opto-elektronische Anwendungen und wird extensiv als optischer Modulator oder Frequenzfilter im Bereich der Telekommunikation eingesetzt [50]. Die verschiedenen Charakteristika von  $\text{LiNbO}_3$  lassen sich in einer Vielzahl von Möglichkeiten kombinieren, sodass sich dessen Eigenschaften auf unterschiedlichste Anwendungsbereiche anpassen lassen.  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristalle lassen sich sehr einfach künstlich herstellen und sind durch eine hinreichende Härte ( $\sim 5$  Mohs) sehr gut zu bearbeiten. Zudem ist es chemisch sehr stabil und unempfindlich gegenüber äußeren Einflüssen wie z.B. hoher Luftfeuchtigkeit [50].

Mit Hilfe der „Czochralski Methode“ können sehr leicht homogene und mehrere Kilogramm schwere Kristalle mit einem Durchmesser von bis zu 7 cm gezogen werden [50–52]. In Abhängigkeit der Zusammensetzung der Ausgangsstoffe ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  &  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), die in der Regel als  $\text{Li}_2\text{O}$ -Konzentration der Schmelze angegeben wird, variiert der Schmelzpunkt im fest-flüssig Phasendiagramm, welches in Abbildung II.1 gezeigt wird [53, 54]. Typischerweise wird



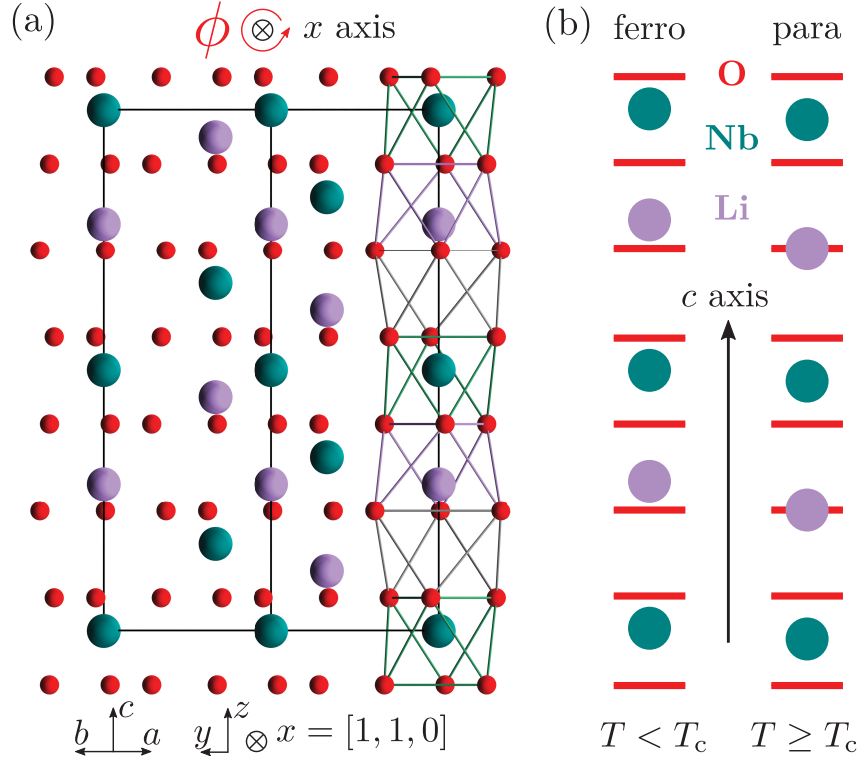
**Abbildung II.1:** Reproduziert nach Abbildung 1 in Referenz [54].  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall-Komposition in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung der Ausgangsstoffe, angegeben als  $\text{Li}_2\text{O}$ -Konzentration der Schmelze [55]. Eine reine Zusammensetzung von  $\text{LiNbO}_3$  wird innerhalb des blau gekennzeichneten Bereichs erreicht.

zwischen der stöchiometrischen und der kongruenten Kristall-Komposition von  $\text{LiNbO}_3$  anhand der  $\text{Li}_2\text{O}$ -Konzentration unterschieden. Für die letztere Variante beträgt die  $\text{Li}_2\text{O}$ -Konzentration 48.45 mol% [54, 56]. Durch ein Lithium-Ionen Defizit weist die kongruente Kristall-Komposition eine hohe Konzentration intrinsischer und statistisch verteilter Kristalldefekte auf, zu denen insbesondere Punktdefekte (Atomsubstitution) und eine kristalline Unordnung im Kristall gehören [50, 57, 58]. Aufgrund dieser Unvollkommenheit kann das Kristallgitter verschiedene Verunreinigungen und Dotierungen, z.B.  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ , . . . , in vergleichsweise hohen Konzentrationen (z.B.  $> 6$  mol%  $\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ ) akkommodieren [50, 59, 60].

Die intrinsischen und extrinsischen Kristalldefekte, die aus der Kristall-Komposition bzw. der Dotierung von  $\text{LiNbO}_3$  hervorgehen, haben einen wesentlichen Einfluss auf die verschiedenen physikalischen Eigenschaften, die anhand der unterschiedlichen Material-Koeffizienten oder Tensorgrößen beschrieben werden [35, 50, 58, 59]. So zum Beispiel ist für undotiertes  $\text{LiNbO}_3$  anhand des Phasendiagramms in Abhängigkeit der Kristall-Komposition eine Variation der Schmelzpunkttemperatur  $T_m$  und der ferroelektrischen Curie Temperatur  $T_c$  auszumachen, die zwischen  $T_c = 1040 - 1160^\circ\text{C}$  nahezu linear als Funktion der Komposition skaliert [54, 56]. Die Konzentration der Defekte kann die elektronische Bandstruktur beeinflussen, wodurch verschiedene physikalische Größen beeinflusst werden können. Zu diesen Größen gehören unter anderem die Dichte und die Parameter der Einheitszelle, sowie die UV-Absorptionskante, die optische Zerstörschwelle, die Polarisierbarkeit, die Tensorkomponenten der verschiedenen (nicht-)linearen elektrooptischen Effekte oder die Doppelbrechung [50, 59, 61–63]. Neben diesen Faktoren wird die Linienbreite der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) durch die Konzentration der Defekte bestimmt, wodurch diese eine gute Methode zur Bestimmung der Komposition der  $\text{LiNbO}_3$ -Kristalle ist [56, 64].

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente und Schlussfolgerungen werden ausschließlich an undotiertem und kongruentem  $\text{LiNbO}_3$  durchgeführt. Für diese Komposition liegt der Schmelzpunkt bei  $T_m \approx 1240^\circ\text{C}$  und ein Phasenübergang der kristallinen Struktur ist bei der Curie Temperatur  $T_c = 1140^\circ\text{C}$  zu beobachten [54, 65]. Bei Umgebungsdruck und einer Temperatur oberhalb von  $T \geq T_c$  ist  $\text{LiNbO}_3$  paraelektrisch und liegt in einer zentrosymmetrischen Kristallstruktur (Raumgruppe  $R\bar{3}c$  No. 167) vor [62]. Bei Raumtemperatur, d.h. für  $T < T_c$ , und Umgebungsdruck kristallisiert  $\text{LiNbO}_3$  in der ferroelektrischen Phase, die der trigonalen Punktgruppe  $3m$  (Raumgruppe  $R3c$ , No. 161) zuzuordnen ist. Die Einheitszelle der trigonalen, nicht-zentrosymmetrischen Kristallstruktur ist in der Abbildung II.2 gezeigt und besitzt die Gitterkonstanten  $a = b = 0.5148$  nm und  $c = 1.3863$  nm (hexagonalen Achsen) [57, 66–68]. Die Kristallstruktur ist aus einem verzerrten, hexagonal gepackten Schichtsystem, bestehend aus Sauerstoffatomen (rot), die in Schichten angeordnet sind, zusammengesetzt. In der Abbildung II.2(b) werden diese Schichten mit Hilfe der roten Balken gekennzeichnet. Der Übergang von der paraelektrischen Phase zur ferroelektrischen Phase führt für eine Temperatur unterhalb der Curie Temperatur ( $T < T_c$ ) zu einer Verschiebung der Li- und der Nb-Atome gegenüber der Sauerstoff-Oktaeder [35, 68]. Dieser Verlust des Symmetriezentrums führt zur





**Abbildung II.2:** (a) Trigonale Einheitszelle von  $\text{LiNbO}_3$  in der ferroelektrischen Phase ( $T = 24^\circ\text{C} < T_c$ ) in einer Darstellung mit der x-Achse (Flächennormale der  $[1,1,0]$ -Bragg-Ebenenschar) in die Ebene zeigend [35, 57, 66–68]. Die Lage der y-Achse ist in Analogie zu Referenz [35] definiert. Der Drehwinkel des Kristalls um die x-Achse wird mit dem Winkel  $\phi$  bezeichnet und indiziert die Lage der kristallographischen c-Achse relativ zur Ausrichtung der optischen elektrischen Felder, d.h. der Polarisation der Anrege-Impulse (E-Feld entlang der c-Achse maximal für  $\phi = 0^\circ$ , siehe auch Abbildung V.15 auf S. 116). Entlang der rechten Seite werden beispielhaft die auf der Kante der Einheitszelle liegenden Sauerstoff-Oktaeder (rot) illustriert. Die Zwischenräume der Sauerstoff-Oktaeder sind in der Reihenfolge Niob-Atom (grün-blau), Lithium-Atom (lavendel), Leerstelle, ... gefüllt. (b) Gegenüberstellung der Nb- und Li-Atom Positionen der zentrosymmetrischen, paraelektrischen und der ferroelektrischen Phase in Relation zur Position der Sauerstoff-Atome, die mittels der roten Balken dargestellt werden [35, 68].

Ausbildung einer polaren Achse (c-Achse), durch die  $\text{LiNbO}_3$  eine starke spontane Polarisation von  $P_s \approx 71 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  aufweist [35, 69–72]. Zum Vergleich: Eine der stärksten bisher beobachteten ferroelektrischen Polarisationen mit  $P_s \approx 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  liegt in Dünnschicht  $\text{BiFeO}_3$  vor [73]. Die Ferroelektrizität ist durch eine nicht-verschwindende intrinsische und umkehrbare spontane Polarisation charakterisiert und wurde in  $\text{LiNbO}_3$  erstmals 1949 von B. T. Matthias und J. P. Remeika nachgewiesen [74]. Ohne äußere Einflüsse sind die Ausrichtungen der ferroelektrischen Domänen im Kristallisationsprozess zufällig verteilt, sodass  $\text{LiNbO}_3$  in einem Multi-Domänen-Material (*unpoled*) kristallisiert. Durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld kann die Richtung (positiv oder negativ) und die Ausrichtung der Domänen beeinflusst werden, wodurch sich gepolte Kristalle mit einer einzigen Domäne (*poled*) oder mit periodisch alternierenden Domänen, sogenannter *periodically-poled-LiNbO3* (ppLiNbO<sub>3</sub>), erzeugen lassen [57, 68, 72].

Die Kristallstruktur ermöglicht in Ergänzung zur Ferroelektrizität die Existenz starker pyro- (polare Achse) und piezoelektrischer Eigenschaften [50, 75]. Darüber hinaus zeigt  $\text{LiNbO}_3$  eine akustische und optische Anisotropie, d.h. eine hohe Doppelbrechung sowie starke akustooptische und elektrooptische Eigenschaften, wozu zum Beispiel der Pockels- und der Kerr-Effekt gehören [50]. Aufgrund dieser Eigenschaften wird  $\text{LiNbO}_3$  in optischen (Phasen- und Intensitäts-) Modulatoren, Güteschaltern innerhalb optischer Resonatoren, elektrooptischen Hohlleitern und zur Erzeugung oder zum Abtasten des elektrischen Feldes von THz-Strahlung eingesetzt [50, 76–79].

Lineare Absorption von Licht erfolgt im ultravioletten Spektralbereich durch Interbandübergänge der elektronischen Bandlücke von etwa  $E_{\text{gap}} = 3.7 \text{ eV}$  und durch Vibrationsschwingungen im infraroten Spektralbereich für Licht mit Wellenlängen oberhalb von  $5 \mu\text{m}$  [50, 80, 81]. Durch die sehr hohe Transparenz über einen weiten Spektralbereich für elektromagnetische Strahlung und aufgrund der fehlenden Inversionssymmetrie ist  $\text{LiNbO}_3$  ein bedeutendes Material für viele optische Anwendungen [50]. Die Absorption von Strahlung aufgrund einer Zwei-Photonen-Absorption tritt erst für eine Peakintensität oberhalb von  $10 \text{ GW} / \text{cm}^2$  im nennenswerten Maße auf und wurde bereits im Spektralbereich zwischen  $388 \text{ nm}$  und  $776 \text{ nm}$  untersucht [82, 83]. Speziell eignet sich  $\text{LiNbO}_3$  zur Erzeugung der Summen-Frequenz (SFG) von zwei intensiven Laserstrahlen oder zur Verdoppelung der Photonenenergie bei der Erzeugung der zweiten Harmonischen (SH) [61, 84–86]. Ist das eingehende Spektrum ausreichend breit, so erlaubt die Differenz-Frequenz-Mischung (DFG) zwischen den Spektralkomponenten desselben Laserstrahls eine optische Gleichrichtung, die unter Verwendung der speziellen *tilted-front pulse* Geometrie zur sehr effizienten Erzeugung von THz-Strahlung genutzt werden kann [87–93]. Aufgrund der starken nichtlinearen optischen Eigenschaften wird es oftmals in Piko- oder Femtosekundenlasern mit sehr hoher Peakintensität für die nichtlineare Frequenzkonversion genutzt [55, 94–97]. Für die Effizienz dieser Prozesse ist die Phasenanpassung essentiell, die unter Verwendung von periodisch-gepoltem  $\text{LiNbO}_3$  eine Quasi-Phasenanpassung über die Kohärenzlänge hinaus ermöglicht [86, 94, 95, 98, 99]. Außerdem erlaubt der photorefraktive Effekt eine permanente, räumliche Modulation der Brechungsindizes, welche zur Erzeugung von Hologrammen und zur optischen Speicherung von Daten genutzt werden kann [100–103].

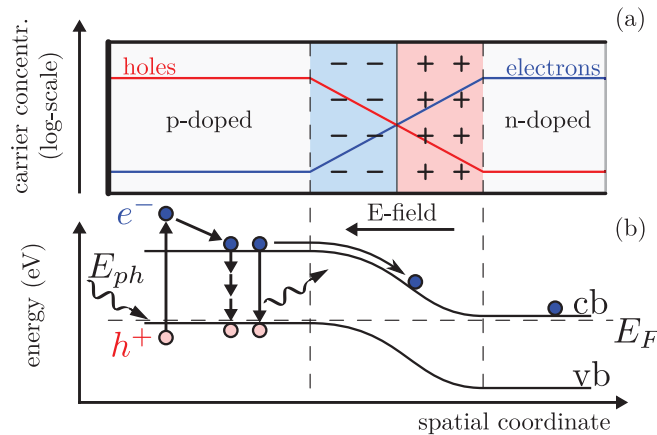
Der photorefraktive Effekt wurde bereits 1966 studiert, da für nichtlineare Anwendungen mit einer Peakintensität nahe der Zerstörungsschwelle festgestellt wurde, dass eine inhomogene Brechungsindexvariation erfolgt [104]. Diese Inhomogenität hat eine Lichtbeugung zur Folge, die zur vorzeitigen Zerstörung der optischen Transparenz des Materials führt [50, 63, 104]. Diesem Effekt liegt eine lichtinduzierte Ladungsumverteilung im Kristall zugrunde, durch die ein starkes internes elektrisches Feld entsteht und aufgrund der elektrooptischen Eigenschaften den Brechungsindex lokal moduliert [63, 100]. Zur Verbesserung der Resistenz vor optischer Beschädigung können verschiedene Dotierungen eingesetzt werden [105]. In 1974 wurde hierbei bei der Untersuchung von  $\text{LiNbO}_3$  mit  $\text{CuO}$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Dotierungen von Glass et al. ein neuartiger photoinduzierter Prozess, der sogenannte *bulk-photovoltaic effect* (BPVE) entdeckt, der für die Verschiebung der Ladungsträger verantwortlich ist [22, 23].

## II.2 Bulk-photovoltaic effect: Shift current

Dieser Effekt, welcher lichtinduzierte Verschiebeströme (engl. *shift currents*) in  $\text{LiNbO}_3$ -Kristallen hervorrufen kann, spielt im weiteren Verlauf dieser Arbeit eine zentrale Rolle. Das zugrundeliegende physikalische Bild wird daher im Folgenden vorgestellt.

Beim *bulk-photovoltaic effect* führt die homogene Beleuchtung eines Kristalls durch eine intrinsische oder extrinsische (durch Verunreinigungen hervorgerufene) Absorption von Licht zu einem stationären Kurzschluss-Photostrom, dem sogenannten Verschiebestrom, der trotz Abwesenheit eines internen elektrischen Feldes zur Ladungstrennung entsteht [106, 107]. Neben dem Verschiebestrom können lichtinduzierte Ströme durch drei weitere bekannte Effekte entstehen, die ebenfalls in zentrosymmetrischen Kristallstrukturen auftreten können:

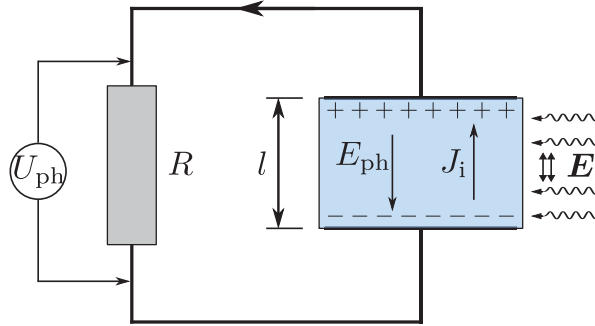
- (i) Eine inhomogene Absorption (z.B. starke Absorption nahe der Oberfläche) von Licht im Festkörper (Dember Effekt) führt durch die Diffusion der lichtinduzierten Ladungsträger mit einer unterschiedlich hohen Mobilität der Elektronen und Löcher zur Erzeugung eines Stroms [107–110].
- (ii) Interne elektrische Felder können in Materialien ebenfalls durch räumliche Inhomogenitäten hervorgerufen werden. Beispiele hierfür sind unter anderem ein Temperaturgradient oder die Raumladungszone am p-n-Übergang eines Halbleiterbauelements [107, 111]. Ein Schema der Ladungsträgerdichteverteilung am p-n-Übergang ist in Abbildung II.3(a) gezeigt. Aufgrund der beiden verschieden dotierten Komponenten entsteht in der Raumladungszone ein internes elektrisches Feld. Das Bändermodell einer Solarzelle in Abbildung II.3(b) zeigt die Absorption eines Photons mit der Energie  $E_{ph}$ , wodurch im positiv dotierten Bereich ein Elektron-Loch-Paar erzeugt wird. Das intrinsische elektrische Feld dient zur räumlichen Separation der erzeugten Elektron-Loch-Paare und resultiert in einem Photostrom.



**Abbildung II.3:** Reproduziert nach Abbildung 12.16 in Referenz [111, 112] und [113, 114]. (a) Schematischer Aufbau eines Halbleiterbauelements mit einem internen elektrischen Feld nahe der Raumladungszone (p-n-Übergang). (b) Bändermodell einer Solarzelle mit dem Valenz- (vb) und dem Leitungsband (cb) bei Absorption eines Photons mit der Energie  $E_{ph}$ . Der Photostrom resultiert aus der räumlichen Separation der erzeugten Elektron-Loch-Paare.

- (iii) Die gleichzeitig stattfindende nichtlineare Ein- und Zwei-Photonen-Absorption von Licht in Halbleiter-Materialien, in denen eine erzeugte asymmetrische Ladungsdichteverteilung im reziproken Raum einen ballistischen Photostrom induziert [115–119].

Die beiden Effekte (i) und (ii) haben gemeinsam, dass die im Kristall bzw. am p-n-Übergang photoinduzierte Spannung nur wenige Volt beträgt und durch die Größe der Bandlücke des Materials limitiert ist [107]. In nicht-zentrosymmetrischen, pyroelektrischen Kristallstrukturen können durch den Verschiebestrom photoinduzierte Spannungen im Bereich zwischen  $10^3$ – $10^5$  V/cm ( $\sim 50$  kV/cm in  $\text{LiNbO}_3$  [120]) erzeugt werden [33, 107, 121, 122]. Ein Schema



**Abbildung II.4:** Reproduziert nach Abbildung 1 in Referenz [107]. Schema zur Messung des Kurzschluss-Photostroms  $J_i$  oder der Photospannung  $U_{ph}$ , die aufgrund einer homogenen Bestrahlung eines Kristalls durch den Verschiebestrom erzeugt wird.

zur Messung des Kurzschluss-Photostroms  $J_i$  oder der Photospannung  $U_{ph} = J_i l / (\sigma_d + \sigma_{ph})$  für  $R \approx \infty$  ist in Abbildung II.4 gezeigt. Die erzeugte Spannung aufgrund einer homogenen Bestrahlung eines Kristalls ist dann sehr groß, wenn sowohl die Dunkel- als auch die Photoleitfähigkeit ( $\sigma_d$  bzw.  $\sigma_{ph}$ ) besonders klein sind [107]. Im Kontrast zu den oben genannten Effekten kann die Photospannung durch den Verschiebestrom um viele Größenordnungen höher sein und ist nicht an die Größe der Bandlücke des Materials gebunden [107]. Zusätzlich ist für den Verschiebestrom eine Abhängigkeit von der Polarisation des einfallenden Lichtes (linear oder zirkular polarisiert) zu beobachten. Im Allgemeinen wird dieser über einen nichtlinearen Leitfähigkeitstensor beschrieben, der die Ausrichtung der kristallographischen Achsen in Relation zum optischen elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  und des erzeugten Stromes beschreibt.

Zuerst wurde von Glass et al. 1974 innerhalb eines dotierten  $\text{LiNbO}_3$ -Kristalls ein Strom entlang der polaren c-Achse beobachtet, der proportional zur Intensität der verwendeten Dauerstrich-Laserstrahlung und zum Grad der Dotierung ist [22]. Senkrecht zu der polaren c-Achse konnte kein Strom festgestellt werden. Zur Anregung wurde ein Laser mit der Wellenlänge 514.5 nm (2.4 eV) bzw. mit 472 nm (2.6 eV) gewählt, sodass das Licht überwiegend von den Verunreinigungen aufgrund der verwendeten Dotierungen absorbiert wurde. Dieser *bulk-photovoltaic effect* wurde durch die Asymmetrie der Wahrscheinlichkeit eines Ladungstransfers aufgrund unterschiedlicher Distanzen zwischen den Nb und  $\text{Fe}^{+2}$ -Atomen parallel und antiparallel zur polaren c-Achse interpretiert. Hierbei wird durch die Absorption eines Photons ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband gebracht. In einem anschließenden

Intraband-Transport, d.h. durch eine Relaxation in einem asymmetrischen Potential, resultiert dies in einem Strom, wobei die Interpretation dieses speziellen Beispiels eines Verschiebestroms in der Literatur kontrovers diskutiert wird [22, 35, 106].

Der Ein-Photon-Verschiebestrom konnte außer in  $\text{LiNbO}_3$  ebenfalls in verschiedenen anderen Materialien mit einer nicht-zentrosymmetrischen Kristallstruktur wie z.B.  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  nachgewiesen werden [22, 33–35, 107, 120, 123–127]. Es wurde festgestellt, dass der Verschiebestrom auch ohne eine Dotierung des Materials hervorgerufen werden kann, sodass die intrinsische Absorption genügt [123–125]. Prinzipiell können Verschiebestrome unter Bestrahlung mit unpolarisiertem Licht in allen pyroelektrischen Materialien vorkommen, welche eine polare Achse aufweisen [75, 107, 128]. Historisch betrachtet wurden Verschiebestrome aber überwiegend in Ferroelektrika beobachtet, welche folglich ebenfalls piezo- und pyroelektrische Eigenschaften aufweisen. Die ferroelektrische Polarisation ist jedoch weder für die Existenz des Verschiebestroms essentiell, noch steht die Amplitude des Verschiebestroms in direktem Zusammenhang zur Stärke der spontanen Polarisation [75]. Ein Verschiebestrom in nicht-zentrosymmetrischen Materialien in Abwesenheit einer polaren Achse, d.h. in piezoelektrischen Materialien (z.B.  $\text{GaAs}$ ), existiert nur für polarisiertes Licht [75, 129]. Für den Verschiebestrom ist zu beachten, dass dieser neben einer Komponente parallel zur polaren c-Achse durchaus auch signifikante Beiträge senkrecht dazu aufweisen kann. Dies wurde im Speziellen für Materialien mit einer  $\text{LiNbO}_3$ -Kristallstruktur experimentell nachgewiesen [24, 33, 34, 126, 130]. Hierzu gehören unter anderem Verschiebestrome entlang der unpolaren y-Achse in  $\text{BiFeO}_3$  und  $\text{LiNbO}_3$  mit einer ähnlich großen Amplitude im Vergleich zur polaren c-Achse. Diese bemerkenswerte Beobachtung konnte auch durch theoretische Betrachtungen in  $\text{BiFeO}_3$  verifiziert werden [24, 128, 131]. Wie sich im Rahmen dieser Arbeit herausstellen wird, ist die Stärke und Richtung eines Verschiebestroms im Allgemeinen von der Polarisation des eingestrahnten Lichtes in Relation zu den kristallographischen Achsen abhängig [24].

Die von Glass et al. vorgeschlagene physikalische Interpretation des Verschiebestroms für einen homogen beleuchteten  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall und die intrinsische lineare Absorption von Licht ist bei Abwesenheit einer Dotierung des Kristalls unzureichend [123–125, 132]. Der Verschiebestrom kann in Analogie zur nichtlinearen Polarisation der Frequenzmischungsprozesse der nichtlinearen Optik beschrieben werden. Dieser basiert allerdings auf einer resonanten intrinsischen Ein-Photon-Absorption von Licht und zeigt eine starke Abhängigkeit von der Frequenz der verwendeten Strahlung [123–125]. In der Zeitdomäne wird die Stromdichte  $\mathbf{J}$  über den Leitfähigkeitstensor  $\sigma_{ijk}^{(2)}$  dritter Ordnung beschrieben und zeigt eine quadratische Abhängigkeit von den optischen elektrischen Feldern  $\mathbf{E}$ . Die i-te Komponente der Stromdichte  $J_i^{1\text{Pht}}$  ist somit durch folgende Gleichung bestimmt [34, 129, 133]:

$$J_i^{1\text{Pht}}(t) = \sum_{j,k} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} dt'' \tilde{\sigma}_{ijk}^{(2)}(t-t', t'-t'') E_j(t') E_k(t'') \quad (\text{II.1})$$

Hierbei ist  $\tilde{\sigma}_{ijk}^{(2)}(t - t', t' - t'')$  die nichtlineare Leitfähigkeitsantwortsfunktion zweiter Ordnung in der Zeitdomäne. Der Verschiebestrom folgt aus der Gleichstromkomponente der Stromdichte in Gleichung II.1. Eine zweidimensionale Fourier-Transformation führt auf die entsprechende Antwortfunktion und ist in der Frequenzdomäne in Analogie zur Summen- bzw. Differenzfrequenz-Erzeugung zwischen den elektrischen Feldern mit den Frequenzen  $\omega_\sigma = \omega_m \pm \omega_n$  definiert durch [34, 86, 107]:

$$J_i^{1\text{Pht}}(\omega_\sigma) = \sum_{j,k} \sigma_{ijk}^{(2)}(\omega_\sigma; \omega_m, \omega_n) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) \quad (\text{II.2})$$

In der ursprünglichen Literatur haben die Autoren jedoch den Tensor  $\alpha_{ijk}$  verwendet, da dieser im Gegensatz zum Leitfähigkeitstensor dritter Ordnung auf die Lichtintensität  $I$  bezogen ist. Hierbei ist zu beachten, dass der Leitfähigkeitstensor  $\sigma_{ijk}^{(2)}$  mit Rang 3 im Allgemeinen 27 Elemente aufweist. Aufgrund der Vertauschbarkeit der elektrischen Felder ( $E_j E_k^* = E_j^* E_k$ ) lässt sich dieser für eine beliebige Kristallsymmetrie im Rahmen einer  $3 \times 6$  Matrix  $\alpha_{ijk}$  mit 18 unabhängigen Komponenten zusammenfassen [35]. Für die speziell in  $\text{LiNbO}_3$  vorliegende Punktgruppe reduziert sich diese auf [35]:

$$\alpha_{ijk} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{15} & -2\alpha_{22} \\ -\alpha_{22} & \alpha_{22} & 0 & \alpha_{15} & 0 & 0 \\ \alpha_{31} & \alpha_{31} & \alpha_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.3})$$

Die vier unabhängigen Koeffizienten  $\alpha_{15}$ ,  $\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{31}$  und  $\alpha_{33}$  liegen für  $\text{LiNbO}_3$  mit einer Eisen-Dotierung unter Verwendung von 500 nm Strahlung in der Größenordnung zwischen  $(2 - 70) \times 10^{-10} \text{ A/W}$  [35].

Trotz dieser mathematisch sehr ähnlichen Definition ist der Verschiebestrom nicht mit einem Strom  $\mathbf{J}(t) = d\mathbf{P}(t)/dt$  einer nicht-resonanten induzierten nichtlinearen Polarisierung  $\mathbf{P}(t)$  zu verwechseln [106, 129]. Die Polarisierung des Materials ist im Allgemeinen von der frequenzabhängigen Suszeptibilität  $\chi(\omega)$ , der Permittivität des Vakuums  $\epsilon_0$  und dem externen elektrischen Feld  $\tilde{E}$  abhängig, die sich in der folgenden Reihenentwicklung darstellen lässt [86, 134]:

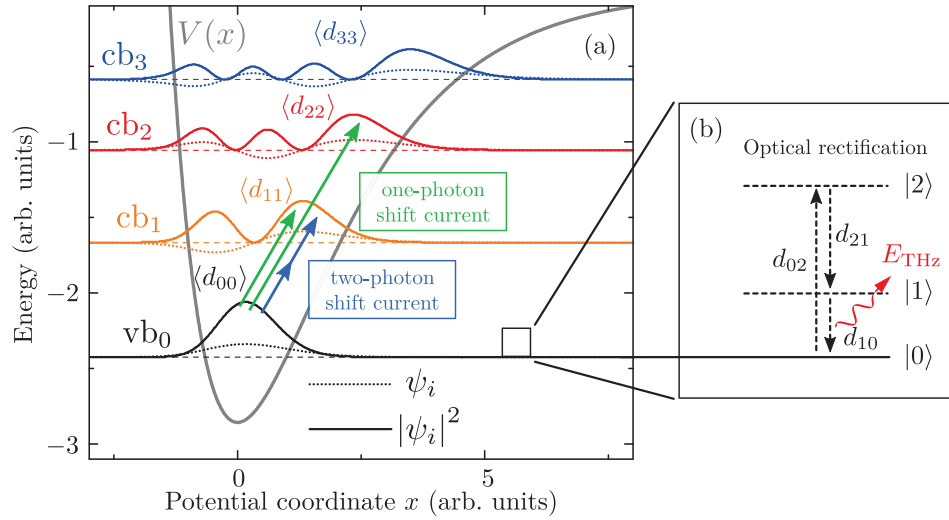
$$P_i = \epsilon_0 \sum_{j,k,l} \left[ \chi_{ij}^{(1)} \tilde{E}_j + \chi_{ijk}^{(2)} \tilde{E}_j \tilde{E}_k + \chi_{ijkl}^{(3)} \tilde{E}_j \tilde{E}_k \tilde{E}_l + \dots \right] \quad (\text{II.4})$$

In nicht-zentrosymmetrischen Materialien kann durch die Differenzfrequenzmischung von optischen elektrischen Feldern mit leicht unterschiedlichen Frequenzen eine optische Gleichrichtung (*optical rectification*, OR) ( $\omega_\sigma \approx 0$ ) erfolgen. Der Zusammenhang zwischen den beiden optischen elektrischen Feldern und der induzierten Polarisierung ist in erster Näherung durch die Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$  des nichtlinearen Mediums entsprechend der folgen-

den Gleichung gegeben [86, 135]:

$$P_i(\omega_\sigma) = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\sigma; \omega_m, \omega_n) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) \quad (\text{II.5})$$

Die optische Gleichrichtung ist ein nichtlinearer Prozess, in dem die Oszillation eines nicht-resonanten induzierten Dipols in einem asymmetrischen Potential zur kohärenten Abstrahlung von Licht führt, welche zur Differenzfrequenzmischung von ultrakurzen Laserstrahlen bzw. zur Erzeugung von kohärenter THz-Strahlung genutzt werden kann [136–139]. Ein Modellsystem eines anharmonischen Oszillators ist in Abbildung II.5(a) dargestellt und durch das Morse-Potential  $V(x)$  (graue Linie) als Funktion der räumlichen Koordinate  $x$  gegeben. Die Wellenfunktion des Grundzustands  $\psi_0$  für das Potential  $V(x)$  wird durch die schwarz gepunktete Linie illustriert. Die zugehörige Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\psi_0|^2$  (schwarze Linie) ist für  $x \approx 0$  maximal. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der energetisch höher gelegenen Leitungsbandzustände ( $cb_1, cb_2, cb_3, \dots$ ) wird mit Hilfe der farbigen Linien gekennzeichnet.



**Abbildung II.5:** Modellsystem eines anharmonischen Oszillators, welcher durch ein Morse-Potential  $V(x)$  (graue Linie) als Funktion der räumlichen Koordinate  $x$  gegeben ist. Die Wellenfunktion  $\psi_i$  und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\psi_i|^2$  (mit reskalierter Amplitude) werden durch die gepunktete bzw. durchgezogene Linien illustriert. Der Gleichgewichtszustand, in dem sich die Elektronen im Valenzbandzustand ( $vb_0$ ) befinden, wird durch die schwarze Linie gekennzeichnet. (a) Eine elektronische Interband-Anregung (via Ein- und Zwei-Photonen-Absorption) bringt Elektronen vom Valenzband in höhere Leitungsbandzustände ( $cb_1, cb_2, cb_3, \dots$ ). Aufgrund der asymmetrischen Form des Potentials besitzen diese Zustände eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit für  $x > 0$ , sodass diese Vorzugsrichtung zusammen mit der irreversiblen Erzeugungsrate der Elektron-Loch-Paare in einem Verschiebestrom  $J_{SC}$  resultiert. (b) Ein Beispiel der optischen Gleichrichtung im Spektralbereich außerhalb von elektronischer Resonanzen wird mit Hilfe des 3-Niveau-Systems ( $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  sind virtuelle Niveaus) illustriert.

Die optische Gleichrichtung findet typischerweise außerhalb von elektronischen Resonanzen statt und wird mit Hilfe des exemplarischen Schemas in Abbildung II.5(b) illustriert. Im ein-

fachsten Fall kann dieser Prozess mit Hilfe des 3-Niveau-Systems illustriert werden, wobei die beiden Niveaus  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  oberhalb des Grundzustandes  $|0\rangle$  virtueller Natur sind. Die induzierte Polarisierung wird durch die Kombinationen der Übergangsdipolmomente  $d_{ij}$  (Nebendiagonalelemente des Dipolmomentoperators  $d_{ij} = \langle i | e_0 x | j \rangle$ ) beschrieben, die in einem asymmetrischen Potential typischerweise mit den drei beteiligten Niveaus  $d_{02}$ ,  $d_{21}$  und  $d_{10}$  nicht-verschwindende Beiträge aufweisen. Die induzierte Polarisierung  $P_{\text{OR}}(t)$  ist hierbei proportional zu:

$$P_{\text{OR}}(t) = n_0 \text{Tr}(\varrho(t) d_{10}) \propto I(t) \quad (\text{II.6})$$

Hierbei sind  $n_0$  die Grundzustandsdichte und  $\text{Tr}$  die Spur über die Dichtematrix  $\varrho(t)$ . Außerhalb von Resonanzen ist der Strom der optischen Gleichrichtung  $J_{\text{OR}}(t) = dP_{\text{OR}}(t)/dt$  zur induzierten Polarisierung um  $\pi/2$  phasenverschoben und kann somit in der 2D-THz-Spektroskopie als Imaginärkomponente ausgemacht werden. Zusätzlich kann durch die optische Gleichrichtung kein DC-Feld aufgebaut werden, da für eine verschwindende Frequenzdifferenz ( $\omega_\sigma = 0$ ) eines Dauerstrichlasers keine Änderung der Polarisierung stattfindet, sodass  $J_{\text{OR}}(t) = \dot{P}_{\text{OR}} = 0$  folgt. Somit bezieht sich das Phänomen der optischen Gleichrichtung ausschließlich auf eine nichtlineare Polarisierung des Materials, die auf der Oszillation der feld-induzierten Dipole der gebundenen Elektronen beruht [86, 135].

Wie bereits erwähnt wurde, ist der Verschiebestrom ebenfalls quadratisch vom elektrischen Feld abhängig. Im Kontrast zur optischen Gleichrichtung ist für diesen Strom jedoch eine resonante Absorption von Licht zwingend erforderlich [34, 106, 128, 133]. In dem beschriebenen asymmetrischen Potential (Abbildung II.5) wird der Verschiebestrom mit Hilfe der farbigen Pfeile veranschaulicht. Durch eine elektronische Interband-Anregung via einer Ein- und Zwei-Photonen-Absorption (grüne, bzw. blaue Pfeile) können Elektronen vom Valenzband (Grundzustand) in die Leitungsbandzustände gebracht werden, die durch die Übergangsdipolmomente  $d_{ij}$  beschrieben werden. Im Kontrast zum Grundzustand besitzen diese Zustände eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit entlang der Potential-Koordinate für  $x > 0$ , was auf die asymmetrische Form des Potentials zurückzuführen ist. Durch diese Vorzugsrichtung resultiert eine optische Anregung in einem Verschiebestrom  $J_{\text{SC}}$ , welcher von der mittleren Verlagerung  $\langle d_{11} \rangle - \langle d_{00} \rangle$  zwischen den beteiligten realen Zuständen abhängig und an die irreversible Erzeugungsrate  $d(n_{e-h+})/dt$  der Elektron-Loch-Paare gekoppelt ist. Für eine elektronische Interband-Anregung vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand des Leitungsbandes kann die Magnitude des *shift currents* anhand folgender Gleichung beschrieben werden:

$$J_{\text{SC}} = \frac{d(n_{e-h+})}{dt} (\langle d_{11} \rangle - \langle d_{00} \rangle) \propto I(t) \quad (\text{II.7})$$

Der Strom ist somit direkt proportional zur Erzeugungsrate  $d(n_{e-h+})/dt$ , die für Ein-Photon-Absorption linear bzw. für Zwei-Photonen-Absorption quadratisch zum Betrag der Lichtintensität ist. Ein Verschiebestrom existiert somit auch für einen Dauerstrichlaser, sofern die Photonenenergie eine Interband-Anregung ermöglicht und die Erzeugung und der Transport



von freien Elektronen zu einem Strom beitragen können [34, 106, 128, 133].

Von Kraut und Baltz wurde 1979 eine mikroskopische Theorie des *bulk-photovoltaic effects* in undotierten Materialien eingeführt, die auf einer Störungsrechnung mit dem Dichtematrix-Formalismus mit Hilfe einer quantenmechanischen Beschreibung des *shift currents* unter Verwendung von Bloch-Funktionen beruht [121, 128]. Im Rahmen dieser Betrachtung geht ebenfalls hervor, dass ein Verschiebestrom lediglich in Kristallstrukturen ohne Inversionszentrum existiert, da sich unter Wirkung des Inversionsoperators das Vorzeichen des Stroms umkehrt und  $\sigma_{ijk}^{(2)} = -\sigma_{ijk}^{(2)}$  gelten muss. Da dies nur für einen Leitfähigkeitstensor mit  $\sigma_{ijk}^{(2)} = 0$  erfüllt ist, folgt aus Symmetriegründen  $J_i^{\text{Pht}} = 0$  [121]. Für die Existenz eines Verschiebestroms ist folglich nur eine fehlende Inversionssymmetrie voraussetzend [107, 131]. Im Rahmen dieser Licht-Materie-Störungsrechnung wurde ebenfalls gezeigt, dass für eine resonante Anregung mit dem verbundenen Übergang eines Elektrons vom Valenzband in das Leitungsband eine Änderung der Wellenfunktionen erfolgt, welche die Ursache für den Verschiebestrom ist [128, 129]. Dieser Interband-Transfer wird durch die Nebendiagonalelemente des Stromdichteoperators beschrieben, wobei der Verschiebestrom durch eine Dämpfung der Quanteninterferenzen hervorgerufen wird [106, 128].

In einer nicht-zentrosymmetrischen Kristallstruktur besitzt das kohärente Interband-Polarisations-Wellenpaket, d.h. die kohärente Superposition der Valenz- und Leitungsbandzustände für nahezu gleiche k-Vektoren in der Brillouin-Zone, typischerweise eine Vorzugsrichtung. In Analogie zum anharmonischen Oszillator in Abbildung II.5 unterscheiden sich die Valenz- und Leitungsbänder innerhalb der Einheitszelle räumlich, sodass die Schwerpunkte der Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit voneinander abweichen [34, 41, 43, 75, 106, 129, 140]. Für eine resonante Interband-Anregung wird ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, was gleichzeitig zur prompten Modulation der Amplitude und zur instantanen, räumlichen Verschiebung der Elektronen-Wellenfunktionen führt. Durch diese Asymmetrie der elektronischen Wellenfunktionen kann ein Elektronentransfer innerhalb der Einheitszelle erfolgen, wodurch die räumliche Separation der Ladungsträger auf der Femtosekunden-Zeitskala zu einem gerichteten Verschiebestrom führt [34, 75, 106, 128, 140, 141]. In Festkörpern wird eine vorzeitige Rekombination der Elektron-Loch-Paare typischerweise durch eine schnelle Dephasierung der Quanteninterferenzen unterdrückt, da die Streurate der Elektronen und der Löcher um viele Größenordnungen höher sein kann als die Rekombinationsrate [75, 142].

Aktuelle analytische Betrachtungen und Bandstruktur-Berechnungen deuten darauf hin, dass der Verschiebestrom zu den dominanten Prozessen gehört, die zum *bulk-photovoltaic effect* beitragen [118, 129, 133, 140]. Diese Vorhersagen werden auch durch eine Vielzahl von experimentellen Ergebnissen gestützt [34, 75, 143]. Durch die instantane kohärente Superposition der Valenz- und Leitungsbänder erfolgt der Verschiebestrom häufig auf der Femtosekunden-Zeitskala, wobei die Elektronen typischerweise Distanzen in der Größenordnung der Bindungslängen zurücklegen und der Ladungstransfer innerhalb oder zur benachbarten Einheitszelle erfolgt [106, 129]. In einigen organischen molekularen Kristallen konnten ebenfalls Verschiebes-

tröme nachgewiesen werden, in denen die photoinduzierten Ladungsträger Distanzen größer als 200  $\mu\text{m}$  zurücklegen [141].

In  $\text{LiNbO}_3$  wurden Verschiebestrome sowohl entlang als auch senkrecht zur polaren  $c$ -Achse beobachtet, die durch eine intrinsische und extrinsische Ein-Photon-Anregung hervorgerufen werden [35, 125, 126]. Wie erwähnt wurde, zeigen diese eine quadratische Abhängigkeit vom optischen elektrischen Feld und sind von der Frequenz und der Polarisation der Strahlung abhängig [22, 33–35, 107, 120, 125–127]. Erste Hinweise auf Effekte höherer Ordnungen, d.h. die Existenz eines Zwei-Photonen-Verschiebestroms in  $\text{LiNbO}_3$ , wurden bereits in Referenz [23] beobachtet. In dem dort beschriebenen Experiment wurde durch eine Zwei-Photonen-Anregung eines  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristalls mit einem gepulsten 530 nm Nd-Laser mit hoher Peakintensität ( $I_{\text{peak}} \gtrsim 0.2 \text{ GW} / \text{cm}^2$ ) eine langlebige und reversible Änderung des Brechungsindizes beobachtet [23]. In Analogie zur Reihenentwicklung der Polarisierbarkeit der nichtlinearen Optik kann die  $i$ -te Komponente eines Zwei-Photonen-Verschiebestroms  $J_i^{2\text{Phts}}$  über den Leitfähigkeitstensor  $\sigma_{ijklm}^{(4)}$  fünfter Ordnung mit der Wechselwirkung der vier optischen elektrischen Felder wie folgt definiert werden [24]:

$$J_i^{2\text{Phts}} = \sum_{j,k,l,m} \sigma_{ijklm}^{(4)} E_j(\omega_u) E_k(\omega_v) E_l(\omega_w) E_m(\omega_x) \quad (\text{II.8})$$

Darüber hinaus konnten ebenfalls Verschiebestrome in  $\text{LiNbO}_3$  experimentell nachgewiesen werden, die aufgrund einer nicht-resonanten Anregung mit kohärenter THz-Strahlung weit unterhalb der elektronischen Bandlücke erzeugt wurden [106, 132]. Mit Hilfe der zweidimensionalen THz-Spektroskopie wurde die Licht-Materie-Wechselwirkung im nicht-perturbativen Regime untersucht. Durch das starke, entlang der polaren  $c$ -Achse linear polarisierte, elektrische Feld eines THz-Impulses ( $E_{\text{THz}} \approx 100 \text{ kV} / \text{cm}$ ) konnten die Elektronen durch das Zener-Tunneln vom Valenz- ins Leitungsband transferiert werden [106, 144, 145]. Hierbei ermöglicht das starke optische elektrische Feld eine große räumliche Separation der virtuellen Elektronen und Löcher einer induzierten kohärenten Polarisation. Durch die von der Größe des Elektron-Loch-Abstands (mehrere 100 nm) abhängige Interband-Dekohärenzrate dephasiert das nicht-klassische Wellenpaket bei Raumtemperatur sehr schnell und führt zur irreversiblen Erzeugung eines realen Elektron-Loch-Paars [106, 146]. Durch die erwähnte Vorzugsrichtung der kohärenten Superposition der Valenz- und Leitungsbänder wird in  $\text{LiNbO}_3$  bei einem Ladungstransfer ein Verschiebestrom erzeugt, welcher an die Erzeugungsrate der Elektron-Loch-Paare gekoppelt ist [106].

### II.3 Kopplung von Kristallgitter und Elektronensystem in $\text{LiNbO}_3$

Ein solcher Verschiebestrom ist somit ein spezielles Resultat einer ultraschnellen optischen Interband-Anregung. Eine mögliche Konsequenz hiervon ist die Erzeugung einer quasi-instantanen mechanischen Spannung in einem Kristall. Hierfür sind verschiedene Kopplungsmöglichkeiten (Elektron-Phonon-Wechselwirkung) bekannt. Falls im Kristall eine

homogene mechanische Spannung induziert wird, resultiert dies häufig in einer Verzerrung des Kristalls. Diese erfolgt dabei nicht instantan im gesamten Volumen, sondern führt zu einem kohärenten akustischen Phononen-Wellenpakets, das sich mit der Schallgeschwindigkeit des Material ausbreitet und somit in Form einer Deformationswelle in das Volumen propagiert. Die zugrundeliegenden potentiellen Kopplungsmöglichkeiten werden nun im Folgenden diskutiert.

Die Anregung des Materials durch einen ultrakurzen Laserimpuls im sichtbaren Spektralbereich führt typischerweise zu einer impulsiven Interband-Anregung des Elektronensystems eines Halbleiters oder Isolators. Durch die Promotion der Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband wird ein Nicht-Gleichgewichtszustand erreicht, wobei das Leitungsband mit heißen, nicht-thermalisierten Elektronen populiert wird [36, 147, 148]. Durch eine sehr schnell ablaufende Elektron-Elektron-Streuung der heißen Elektronen am restlichen Elektronensystem erfolgt eine Umverteilung der Energie, sodass sich innerhalb von  $\sim 100$  fs eine thermische Besetzungswahrscheinlichkeitsverteilung entsprechend der Fermi-Dirac-Verteilung mit endlicher Temperatur einstellt [107, 148]. Die überschüssige Energie des thermalisierten Nicht-Gleichgewichtszustands der Elektronen kann anschließend durch verschiedene strahlende oder strahlungslose Kanäle abgeben werden, wie z.B. durch Auger-Prozesse oder eine Intraband-Relaxation des heißen Elektronengases [148].

Der Kopplungsmechanismus zwischen dem Gitter eines kristallinen Materials und einer elektronischen Interband-Anregung durch einen ultrakurzen Laserimpuls ist typischerweise auf die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zurückzuführen. Drei prominente Kopplungsmechanismen werden nun im Folgenden näher vorgestellt.

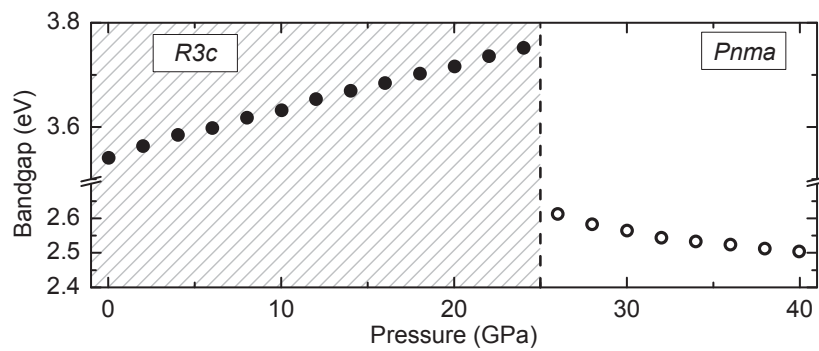
### **Elektronisches Deformationspotential**

Der erste Mechanismus ist die *displacive* Anregung von kohärenten, akustischen oder optischen Phonon-Wellenpakten (DECP) über das elektronische Deformationspotential. Durch eine Anregung von Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband werden Elektronen von bindenden in anti-bindende Zustände gebracht, was zur Schwächung der interatomaren Bindungen führen kann. Hierdurch kann es zur Modulation der elektronischen Wellenfunktion kommen, wodurch eine ultraschnelle Verschiebung der Gleichgewichtsposition der Potential-Energiefläche der Phononen erfolgt [11, 149]. Ein einfaches Beispiel ist die Verschiebung des Potential-Minimums des angeregten Zustandes entlang der Schwingungskordinate des harmonischen Oszillators. Durch dieses Phänomen lassen sich kohärente optische Phononen in dünnen Bismut-Schichten (100 nm) anregen, welche sowohl durch optische Methoden [150, 151] als auch durch zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente beobachtet werden konnten [152–157]. Messdaten hierzu werden im Kapitel III.6 auf S. 53 gezeigt.

Zudem besteht eine direkte und starke Kopplung von der elektronischen Bandstruktur und dem Kristallgitter. Eine Deformation des Kristalls führt häufig zu einer Relativverschiebung der elektronischen Bänder, wobei die Form aber auch der Abstand der Bänder, bzw. die Größe der Bandlücke, modifiziert werden kann [11–14, 149]. Der letztgenannte Aspekt trifft

insbesondere auf Halbleiter und Isolatoren zu, wobei der Abstand der Valenz- und Leitungsbandzustände typischerweise durch das sogenannte Deformationpotential  $a_{\text{def pot}}$  beschrieben wird [11, 149]. Eine Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren durch eine optische Interband-Anregung führt typischerweise zur Umverteilung von Elektronen zwischen den verschiedenen Bändern, sodass die Modulation der elektronischen Bandstruktur eine quasi-instantane mechanische Spannung innerhalb des Kristallgitters hervorruft [11, 149].

In Abbildung II.6 ist die Größe der elektronischen Bandlücke von  $\text{LiNbO}_3$  als Funktion des auf den Kristall ausgeübten Drucks aus Referenz [14] aufgetragen. Anhand dieser Berechnung der Bandstruktur wird illustriert, wie ein Druck bzw. eine mechanische Spannung zu einer Verzerrung des Kristalls und damit zu einer Zunahme der elektronischen Bandlücke führt. Durch eine Interband-Anregung mit Hilfe eines optischen Laserimpulses kann somit eine mechanische Spannung in  $\text{LiNbO}_3$  erzeugt werden.



**Abbildung II.6:** Reproduziert nach Abbildung 3(c) in Referenz [14]. Berechnung der elektronischen Bandstruktur zur Bestimmung der Größe der Bandlücke von  $\text{LiNbO}_3$  in Abhängigkeit des extern auf den Kristall ausgeübten Drucks für die ferroelektrische ( $R3c$ , schwarze Punkte) und zentrosymmetrische ( $Pnma$ , schwarze Kreise) Kristallstruktur.

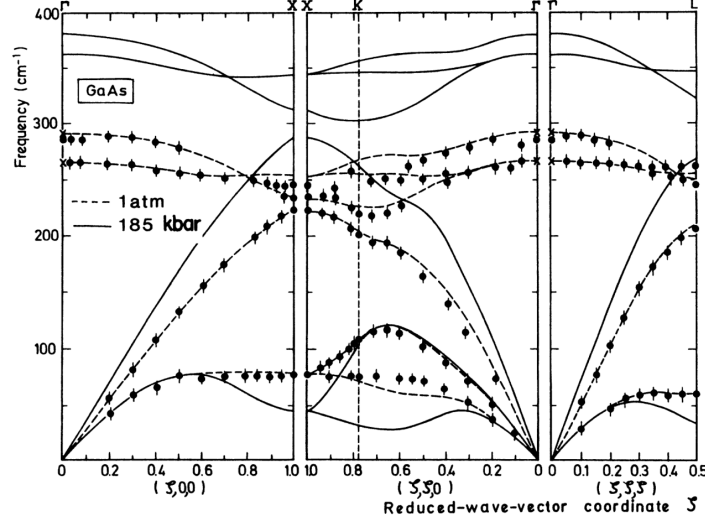
### Anharmonische Phonon-Phonon-Streuung

Ein weiteres Beispiel ist die anharmonische Phonon-Phonon-Streuung. Hierbei führt eine Intraband-Relaxation durch eine sukzessiv-ablaufende Elektron-Phonon-Streuung zur Abkühlung des heißen Elektronengases, wobei zeitgleich innerhalb des Materials ein Temperaturanstieg erfolgt. Ein schnelles Heizen des Kristallgitters erzeugt im Allgemeinen ein Nicht-Gleichgewichtszustand, durch den akustische Phononen hervorgerufen werden können. Erfolgt die Exzitation des Materials innerhalb der Oszillationsperiode der Phononen (wenige 100 fs), so kann durch den vollständig inkohärent ablaufenden Abkühlungsprozess ein impulsiver Stress erzeugt werden, wodurch kohärente akustische Phonon-Wellenpakete generiert werden können [11, 36].

Ist die Dauer des Abkühlungsprozesses deutlich länger als die Oszillationsperiode oder folgt im Anschluss an die Elektron-Phonon-Wechselwirkung eine schnelle Dephasierung des kohärenten Wellenpakets aufgrund der anharmonischen Phonon-Phonon-Streuung, so führt dies zu einem Aufheizen des Materials. Durch die inkohärente Phonon-Phononen-Streuung entsteht

im Material ein Druck, der zu einer Ausdehnung des Kristallgitters führt [36, 148].

In Analogie zum zuvor erwähnten elektronischen Deformationspotential besteht ebenfalls eine Abhängigkeit der Phononen-Bandstruktur in Bezug auf einen auf den Kristall ausgeübten Druck [11]. In Abbildung II.7 wird hierzu ein Beispiel von GaAs aus Referenz [158] vorgestellt. Die gestrichelten schwarzen Linien indizieren die Phononen-Bandstruktur bei Umgebungs-



**Abbildung II.7:** Abbildung 2 aus Referenz [158]. Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von Talwar et al., PRB 41(17):12129, 1990. Copyright 1990 von der American Physical Society. Phonon-Dispersionsrelation von Galliumarsenid (GaAs) für einen externen auf den Kristall ausgeübten Druck  $P \approx 1$  Bar (schwarz gestrichelte Linie) und  $P \approx 1.9 \times 10^5$  Bar (schwarze Linie).

druck ( $P \approx 1$  Bar) zusammen mit experimentellen Messdaten, die mit Hilfe der schwarzen Punkte gekennzeichnet werden. Wird der Kristall einem größeren Druck ( $P \approx 1.9 \times 10^5$  Bar) ausgesetzt, so sind anhand der schwarzen Linien große Abweichungen festzustellen. Umgekehrt kann somit eine Veränderung der Population der Phononmoden zu einem Druck innerhalb des Kristalls führen [158].

Die anharmonische Phonon-Phonon-Streuung lässt sich zusammen mit der Elektron-Phonon- bzw. der Phonon-Defekt-Streuung nur im Rahmen der anharmonischen Wechselwirkung und asymmetrischer Potentiale beschreiben, die in Festkörpern ebenfalls für die temperaturabhängige thermische Leitfähigkeit oder die volumenabhängigen Elastizitätskonstanten verantwortlich sind [147, 159].

Zusätzlich führt ein Anstieg der Temperatur eines Materials zu einer Erhöhung der Unordnung innerhalb der Einheitszelle, da die Atome auf ihren Gitterplätzen stärkere thermische Schwingungen vollführen. In Ergänzung zur Änderung der Struktur Faktoren aufgrund (kohärenter) optischer Phononen führt das Aufheizen des Kristallgitters typischerweise zur Abnahme des Betrags der Struktur Faktoren aller observierbaren Bragg-Reflexionen, was durch den temperaturabhängigen Debye-Waller-Faktor beschrieben werden kann [160].

### Piezoelektrischer Effekt

Schließlich kann durch den piezoelektrischen Effekt (piezoelektrische Elektron-Phonon-Kopplung) ein externes oder ein intern-generiertes elektrisches Feld direkt an das Kristallgitter koppeln. Für die Erzeugung von akustischen Deformationswellen ist hierzu ein impulsives elektrisches Feld notwendig. Hierzu eignen sich unter anderem statische elektrische Felder oder langwellige THz-Strahlung, die sich sehr einfach mittels Frequenzmischungsprozesse der nichtlinearen Optik erzeugen lassen. Alternativ können interne elektrische Felder durch die in Kapitel II.2 beschriebenen Ein-Photon- bzw. Zwei-Photonen-Verschiebestrom erzeugt werden.

Der piezoelektrische Effekt ist ein reversibler Prozess, der in 20 der 21 nicht-zentrosymmetrischen Kristallklassen und überwiegend in ferroelektrischen Keramiken vorkommt [161]. Der Effekt beschreibt die Entstehung einer makroskopischen Polarisierung bzw. einer elektrischen Dipoldichte, die unter Einwirkung eines Drucks (*stress*) oder einer Deformation (*strain*) induziert wird. Im Gegenzug zum direkten piezoelektrischen Effekt kann in umgekehrter Weise ein mechanischer Druck oder eine Verspannung des Kristalls durch ein elektrisches Feld erzeugt werden. Dieser Effekt wird als indirekter oder inverser piezoelektrischer Effekt bezeichnet. In einer phänomenologischen Herangehensweise wird die lineare Kopplung zwischen der stressfreien Deformation des Kristallgitters (*strain*  $\varepsilon$ ) und einem elektrischen Feld  $E$  über den piezoelektrischen Verzerrungstensor  $d_{ijk}$  dritter Ordnung mit Hilfe folgender Gleichungen beschrieben [35, 162, 163]:

$$D_i = d_{ijk} T_{jk} + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij}^T E_j \quad (\text{II.9})$$

$$S_{ij} = s_{ijkl}^E T_{kl} + d_{kij} E_k \quad (\text{II.10})$$

Hierbei ist die Antwort des Dielektrikums  $D_i$  auf einen Stress  $T_{jk}$  über den piezoelektrischen Verzerrungstensor  $d_{ijk}$  und über den dielektrischen Tensor  $\varepsilon_{ij}^T$  eines elektrischen Feldes  $E_j$  gegeben. Zur Untersuchung der Kopplung von dem Kristallgitter und dem elektrischen Feld ist insbesondere die Gleichung II.10 von Bedeutung. Diese beschreibt die Verzerrung (*strain*)  $S_{ij}$  unter Berücksichtigung der elastischen Eigenschaften des Materials  $s_{ijkl}^E$ , der durch den Stress  $T_{jk}$  oder über den piezoelektrischen Verzerrungstensor  $d_{ijk}$  durch das elektrische Feld  $E_k$  verursacht wird [162]. Die Komponenten des piezoelektrischen Verzerrungstensors in  $\text{LiNbO}_3$  sind zwischen  $(0.6 - 7) \times 10^{-11} \text{ C/N}$  [35] einzuordnen und liegen unterhalb der Werte von Blei-Zirkonat-Titanat (PZT-Keramiken,  $\sim 60 \times 10^{-11} \text{ C/N}$  [161]), welches eines der am häufigsten verwendeten Piezoelemente ist.

Mit der Symmetrie der 3m Punktgruppe von  $\text{LiNbO}_3$  ist der piezoelektrische Verzerrungstensor  $d_{ijk}$  in Analogie zum Ein-Photon-Verschiebestrom durch folgende Gleichung gege-

ben [35]:

$$d_{ijk} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.11})$$

Im Kontrast zu den ersten beiden Effekten ist für die piezoelektrische Wechselwirkung eine stärkere Abhängigkeit von der Polarisierung der einfallenden Strahlung zu erwarten, da typischerweise im Anschluss an die ultraschnelle optische Interband-Anregung das „Gedächtnis“ über den Anregungsvorgang innerhalb weniger 100 fs durch die Elektron-Elektron- und die Elektron-Phonon-Streuung verloren geht. Im Gegenzug erfolgt sowohl die Erzeugung der makroskopischen Polarisierung durch den Verschiebestrom (Gleichung II.2) als auch die Deformation des Kristalls durch die piezoelektrische Interaktion mit den generierten elektrischen Feldern über eine tensoriale Abhängigkeit (Gleichung II.10). Infolgedessen liegt es nahe, dass sowohl die Kraft bzw. der Druck im Kristall als auch die Evolution von akustischen Phononen maßgeblich durch die Ausrichtung der optischen elektrischen Felder und der Symmetrie des Kristallsystems bestimmt sind.

Die Anregung von kohärenten **optischen Phononen** innerhalb des Kristalls führt häufig zu lokalen Modulationen des Gitters in der Größenordnung der Einheitszellen, die typischerweise durch die Phononenfrequenz bestimmt werden. Die Oszillationsperioden reichen von sub-100 Femtosekunden bis hin zu einigen Pikosekunden und sind durch die Längenskalen der Atom- und Gitter-Dynamiken bestimmt. In erster Linie erfolgt durch die oszillatorische Gitterbewegung eine Variation der Elektronendichte, die an die Bewegung der Atomkerne gekoppelt ist und eine periodische Modulation der Strukturaktoren einzelner Bragg-Reflexionen zulässt. Die Änderung des Strukturaktors lässt sich sowohl mit Hilfe der zeitaufgelösten Röntgenbeugung an kristallinen Pulverproben als auch an Einkristallen untersuchen [21, 36, 147–149].

Im Gegensatz dazu können niederfrequente kohärente **akustische Phononen** erzeugt werden, sogenannte Deformationswellen oder *strain waves*. Für eine homogene Anregung des Materials propagieren diese typischerweise senkrecht zu den Grenzflächen in den Kristall [36]. Diese strukturelle Variation lässt sich ebenfalls sehr gut mit Hilfe der zeitaufgelösten Röntgenbeugung untersuchen, wobei sich in Abhängigkeit von der Eindringtiefe des optischen Lichtes und der Röntgenstrahlen sowohl eine Verschiebung des Beugungswinkels als auch eine Modulation der integralen Reflektivität einer Bragg-Reflexion beobachten lassen [21, 36, 148].

## II.4 Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen

Die Wechselwirkung von Röntgenphotonen mit Materie erfolgt an geladenen Elementarteilchen. Im Wesentlichen wird dies durch das Elektronensystem dominiert, da die Streuamplitude für Atomkerne proportional zu  $((Z e_0)^2/M_k \ll (-e_0)^2/m_e)$  ist [164]. Mit der Kernladungszahl  $Z$ , der Elementarladung  $e_0$  und der Elektronen- und Kernmasse ( $m_e$  bzw.  $M_k$ ) ist diese für

die meisten Atomkerne um viele Größenordnungen kleiner als die eines Elektrons. Hierbei kann im Wesentlichen wegen der höheren Masse zwischen der Absorption und den elastischen bzw. inelastischen Streuprozessen in Abhängigkeit von der Photonenenergie unterschieden werden.

Für ultraviolette Strahlung oder langwellige Röntgenphotonen dominieren typischerweise die photoelektrischen Effekte [111, 112]. Hierbei führt die vollständige Absorption des Röntgenphotons zu einer elektronischen Anregung der Materie. Ist die Energie des Photons ausreichend hoch, so kann ein Atom oder Molekül ionisiert werden (Photoionisation). Ohne externe Einflüsse kann die Rückführung in den Grundzustand durch spontane Emission (Fluoreszenz) erfolgen, wobei die Frequenz der charakteristischen Strahlung durch die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Schalen des Bohrschen Atommodells bestimmt ist [165]. Bei leichteren Atomen können zudem mehrere kaskadierende strahlungslose Auger-Prozesse dominieren, wobei die Energie der Anregung auf viele Sekundärelektronen übertragen wird, die jeweilig die kinetische Energie der Energiedifferenz der beteiligten Schalen besitzen [165].

Für höhere Photonenenergien zwischen 1 keV und 100 keV dominiert die elastische Streuung von Photonen an (quasi)freien Elektronen [164]. Dieser Prozess wird als Thomson-Streuung bezeichnet und ist für die Röntgenbeugung essentiell. Hierbei wird das Elektron durch das elektrische Feld der einfallenden Röntgenstrahlung beschleunigt und durchläuft eine oszillierende Bewegung. In Analogie zu einem Hertzschen Dipol wird Strahlung mit derselben Frequenz emittiert, wobei für die kohärente Streuung der Röntgenphotonen eine feste Phasenbeziehung zwischen der einfallenden und der emittierten Strahlung bewahrt wird. Die Intensität der gestreuten unpolarisierten Röntgenstrahlung eines einzelnen Elektrons in Abhängigkeit vom Abstand  $r$  im Fernfeld und des eingeschlossenen Winkels  $\chi$  zwischen den Wellenvektoren der einfallenden  $\mathbf{k}_{\text{in}}$  und der gestreuten Welle  $\mathbf{k}_{\text{out}}$  kann mit Hilfe des Thomson-Streuquerschnittes  $\sigma_{\text{Th}}$  wie folgt beschrieben werden [164]:

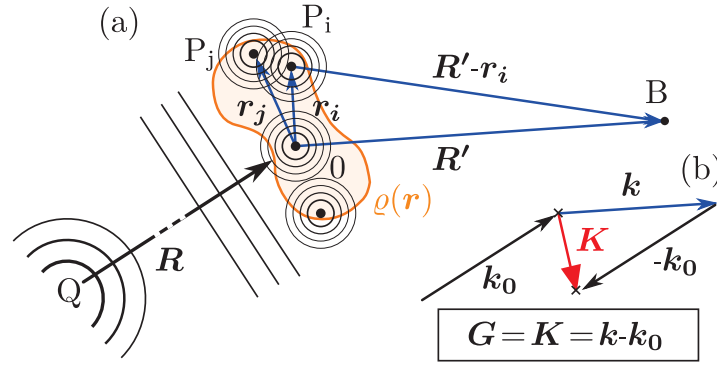
$$I_{\text{Th}} = I_0 \frac{\sigma_{\text{Th}}}{r^2} \left( \frac{1 + \cos^2(\chi)}{2} \right) \quad \text{mit : } \sigma_{\text{Th}} = \frac{8\pi}{3} r_e^2 \quad r_e = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \quad (\text{II.12})$$

$r_e$ ,  $e_0$ ,  $m_e$ ,  $\epsilon_0$  und  $c$  bezeichnen den klassischen Radius, die Elementarladung und die Masse des Elektrons sowie die Permittivität des Vakuums und die Lichtgeschwindigkeit.

#### II.4.1 Kinematische Beugungstheorie: Einfachstreuung

Erfolgt die Streuung von Röntgenstrahlung an einer Ansammlung von Elektronen, die durch die Elektronendichte  $\varrho(\mathbf{r})$  beschrieben wird, so können die gestreuten Wellen der verschiedenen Elektronen konstruktiv oder destruktiv miteinander interferieren. In Abbildung II.8 wird die Streuung von Röntgenstrahlung aus einer Quelle Q an einer Ansammlung von Elektronen  $\varrho(\mathbf{r})$  illustriert. Im Fernfeld, d.h. für einen großen Abstand zwischen Röntgenquelle Q und der Ansammlung der Elektronen  $\varrho(\mathbf{r})$  (oranges Volumen) sowie zum Beobachter B, können die sphärischen Wellen durch ebene Wellen approximiert werden. Für ein Elektron am Punkt P





**Abbildung II.8:** Reproduziert nach Abbildung 3.1 in Referenz [112]. (a) Elastische Streuung von Röntgenstrahlung aus einer Quelle  $Q$  an einer Ansammlung von Elektronen  $\varrho(\mathbf{r})$  (orangefarbenes Volumen). Die gestreuten Wellen werden am Ort  $B$  beobachtet. (b) Illustration der Streuung im reziproken Raum. Für konstruktive Interferenz muss der Streuvektor  $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  mit den Wellenvektoren der einfallenden  $\mathbf{k}_0$  und der gestreuten Welle  $\mathbf{k}$  mit einem reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  übereinstimmen. Dies wird als Laue Bedingung bezeichnet.

ist die einfallende Welle mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}_0$  in Amplitude und Phase durch die folgende Gleichung II.13 gegeben [112].

$$A_P(\mathbf{r}, t) = A_Q(\mathbf{R}, t) e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}} = A e^{i\mathbf{k}_0(\mathbf{R} + \mathbf{r}) - i\omega_0 t} \quad (\text{II.13})$$

$$A_B(\mathbf{r}, t) = A_P(\mathbf{r}, t) \varrho(\mathbf{r}, t) \frac{e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}' - \mathbf{r})}}{|\mathbf{R}' - \mathbf{r}|} \quad (\text{II.14})$$

Die von der Elektronen-Anhäufung gestreute Welle  $A_B(\mathbf{r}, t)$  kann am Punkt  $B$  mit einem Abstand  $\mathbf{R}'$  und dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  entsprechend der Gleichung II.14 beobachtet werden. Für einen großen Abstand  $\mathbf{R}'$  relativ zur Größe des Streuvolumens, d.h.  $|\mathbf{r}| \ll |\mathbf{R}'|$ , ist  $\mathbf{k}$  näherungsweise parallel zu  $\mathbf{R}' - \mathbf{r}$ . Die in Beugungsexperimenten gemessene Intensität  $I(\mathbf{K})$  kann in Abhängigkeit vom Streuvektor  $\mathbf{K}$  aus dem Betragsquadrat der Amplitude der linearen Superposition aller Teilwellen entsprechend der Gleichung II.15 berechnet werden.

$$I(\mathbf{K}) \propto |A_{B,\text{tot}}|^2 \propto \left| \int \varrho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \quad (\text{II.15})$$

$$\text{mit: } A_{B,\text{tot}}(t) \propto e^{-i\omega_0 t} \int \varrho(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{II.16})$$

Hierbei ist die totale Amplitude der interferierenden Wellen am Punkt  $B$   $A_{B,\text{tot}}(t)$  (Gleichung II.16) durch die Integration über das Volumen der Elektronen-Anhäufung, bzw. durch eine Summation über alle Elektronen, bestimmt [112]. Die Intensität ist demzufolge proportional zum Betragsquadrat der Fourier-Transformation von der Elektronendichte  $\varrho(\mathbf{r})$  [112].

Erfolgt die Streuung der Röntgenstrahlung an einem näherungsweise sphärischen Atom, mit der radialen Abhängigkeit der Elektronendichte  $\varrho_A(r)$ , mit  $Z$  Elektronen und dem Volumen  $V_A$ , so wird die Amplitude der gestreuten und interferierenden Wellen durch den atomaren

Streufaktor oder Atomformfaktor  $f(K)$  wie folgt beschrieben [166]:

$$f_0(\mathbf{K}) = \int_{V_A} \varrho(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{II.17})$$

Für Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge weit entfernt von Absorptionskanten des Atoms und mit der Näherung eines Atoms mit sphärischer Symmetrie ist das Streuverhalten  $f_0(\mathbf{K})$  in Abhängigkeit vom Streuvektor  $K$  mit einer quantenmechanischen Beschreibung durch nicht-relativistische Wellenfunktionen bestimmt [167]. Für eine Berücksichtigung von Absorption der Strahlung mit einer Photonenenergie  $E_{\text{ph}}$  ist eine Dispersionskorrektur entsprechend der folgenden Gleichung notwendig [160].

$$f(\mathbf{K}, E_{\text{ph}}) = f_0(\mathbf{K}) + f_1(E_{\text{ph}}) + i f_2(E_{\text{ph}}) \quad (\text{II.18})$$

In einer verfeinerten Betrachtung können auch  $f_1$  und  $f_2$  vom  $\mathbf{k}$ -Vektor abhängen. Hierbei ist der imaginäre Korrekturterm  $f_2$  im Wesentlichen durch die atomare Photoabsorption bestimmt, der über die Kramers-Kronig-Dispersionsrelation mit dem Realteil  $f_1$  verknüpft ist. Die Werte für  $f_1$  und  $f_2$  sind für Atome mit  $Z=1-92$  im Spektralbereich von  $E_{\text{ph}} = 50 \text{ eV} - 30 \text{ keV}$  in Referenz [168] tabelliert und berücksichtigen sowohl die Phasenverschiebung der gestreuten Wellen als auch die Absorption der Röntgenstrahlung.

Ist die Ansammlung der Elektronen periodisch, wie dies in Kristallen der Fall ist, so kann aufgrund der Periodizität der Elektronendichte  $\varrho(\mathbf{r})$ , diese sehr einfach durch eine Fourierreihe ausgedrückt werden [112]:

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \varrho_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (\text{II.19})$$

Hierbei wird typischerweise die Struktur von Kristallen durch ein Gitter und einer Basis beschrieben. Das dreidimensionale Raumgitter kann durch einen Satz von Vektoren  $\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$  mit  $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$  und  $a_1 = a, a_2 = b, a_3 = c$  den Gitterkonstanten  $a, b, c$  spezifiziert werden. Unter Erhalt der Translationsinvarianz der Elektronendichte  $\varrho(\mathbf{r}) = \varrho(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n)$  lässt sich ein Satz neue Basisvektoren definieren, die das reziproke Gitter  $\mathbf{G} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*$  mit  $h, k, l \in \mathbb{Z}$  aufspannen und die Relation  $\mathbf{G} \mathbf{r}_n = n \cdot 2\pi$  ( $\forall n \in \mathbb{Z}$ ) erfüllen. Unter Berücksichtigung von  $\mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{i,j}$  können die reziproken Gittervektoren entsprechend konstruiert werden [112]:

$$\mathbf{a}_1^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad \& \text{Zyklische Permutationen} \quad (\text{II.20})$$

Zu den reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}_{\text{hkl}}$  lassen sich Ebenen definieren, auf denen der Vektor  $\mathbf{G}_{\text{hkl}}$  senkrecht steht und die Koordinatenachsen schneiden. Diese werden durch die sogenannten Millerschen Indizes (hkl) definiert und bezeichnen eine Schar von Ebenen, die durch einen Netzebenenabstand  $d_{\text{hkl}} = 2\pi/|\mathbf{G}_{\text{hkl}}|$  voneinander getrennt sind. Für die elastische Streuung mit  $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}|$  folgt aus der Berechnung des Betrags  $|\mathbf{G}_{\text{hkl}}|$  mit der Wellenlänge der

Röntgenstrahlung  $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}_0|$  das Braggsche Beugungsgesetz  $\lambda \cdot n = 2d_{\text{hkl}} \sin \Theta$  ( $\forall n \in \mathbb{Z}$ ). Demzufolge tritt konstruktiver Interferenz für einen Beugungswinkel  $\Theta$  auf, wenn der optische Weglängenunterschied zwischen zwei Ebenen mit dem Abstand  $d_{\text{hkl}}$  einem Vielfachen der Wellenlänge der Röntgenstrahlung entspricht [160].

In der bisherigen Betrachtung wurde beschrieben, unter welchen Bedingungen, d.h. insbesondere für welchen Bragg-Beugungswinkel  $\Theta$ , eine effiziente Superposition der gebeugten Röntgenstrahlung eines Kristalls zu einer beobachtbaren Bragg-Reflexion führt. Zum Abschätzen der Intensität einer Bragg-Reflexion müssen die komplexen Fourier-Koeffizienten  $\varrho_{\mathbf{G}}$  der periodischen Elektronendichte eines Kristalls in der Gleichung II.19 bestimmt werden. Diese werden typischerweise als Strukturfaktoren  $F_{\text{hkl}}$  bezeichnet und lassen sich aus der Summe über alle gestreuten Wellen in guter Näherung wie folgt berechnen:

$$F_{\text{hkl}}(\mathbf{G}_{\text{hkl}}) = \frac{1}{V_{\text{u.c.}}} \int_{\text{u.c.}} \varrho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_{\text{hkl}}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_{A=1}^{\text{u.c.}} f_A(\mathbf{G}_{\text{hkl}}, E_{\text{ph}}) e^{-i2\pi \mathbf{G}_{\text{hkl}} \mathbf{r}_A} \quad (\text{II.21})$$

Die jeweiligen Beiträgen der Atome  $A$  der Einheitszelle (*u.c.*), die sich am Ort  $\mathbf{r}_A$  befinden, werden durch den Atom spezifischen Atomformfaktor  $f_A(\mathbf{G}_{\text{hkl}}, E_{\text{ph}})$  beschrieben. Durch die Kenntnis der komplexen Strukturfaktoren  $F_{\text{hkl}}$  (in Amplitude und Phase) kann durch die Fourier-Rücktransformation in Analogie zur Gleichung II.19 die Elektronendichte innerhalb der Einheitszelle errechnet werden. Röntgenbeugungsexperimente erlauben typischerweise nur die Messung der Intensität einer Bragg-Reflexion, sodass eine Fourier-Rücktransformation aufgrund der fehlenden Phaseninformation nicht direkt möglich ist. Zur Bestimmung der Elektronendichte und damit zum Auffinden der korrekten Phase der Strukturfaktoren existieren verschiedene Modelle und Algorithmen wie z.B. die Maximum-Entropie Methode [43, 44, 169–171].

Der Atomformfaktor kann neben der Dispersionskorrektur aus Gleichung II.18 ebenfalls die thermischen Schwingungen der Atome um ihre Nullpunktlage beinhalten. Diese sind durch den anisotropen Schwingungsellipsoid mit den drei Hauptachsen  $U_{1,2,3}$  bestimmt [32, 172, 173]. Hierbei führt eine erhöhte Temperatur des Kristallgitters (inkohärente Phononen) typischerweise zu einer Zunahme der Unordnung innerhalb der Einheitszelle, die eine Reduktion der integralen Reflektivität eines Kristalls verursacht. In guter Näherung wird diese Abnahme des komplexen Strukturfaktors durch den temperaturabhängigen Debye-Waller Faktor  $B$  beschrieben [160]:

$$f' = f \cdot \exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}\right) = f \cdot \exp\left(-B \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}\right) \quad (\text{II.22})$$

Die Zunahme der Unordnung mindert insbesondere Bragg-Reflexionen mit großen Streuvektoren  $\mathbf{K}$ , sodass für große Beugungswinkel  $\Theta$  oder bei Verwendung von kurzwelliger Röntgenstrahlung eine stärkere Abschwächung erfolgt. Für Festkörper liegt dieser temperaturabhängige Wert in der Größenordnung von  $\langle U \rangle^2 \approx 0.01 \text{ \AA}^2$  [160].

### II.4.2 Dynamische Beugungstheorie: Mehrfachstreuung

In der vorhergehenden Betrachtung wurde lediglich der sogenannte kinematische Fall behandelt, der die Mehrfachstreuung der Röntgenphotonen an der Elektronendichte vernachlässigt. In diesem Fall ist die Intensität der gebeugten Strahlung proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors ( $I \propto |F_{hkl}|^2$ ). Diese Näherung ist häufig für sehr dünne bzw. sehr kleine Einkristalle einer Pulverprobe oder für imperfekte Kristalle mit einem hohen Grad an Mosaizität geeignet.

Für einige natürlich vorkommende Kristalle (Quarz, Calcit,...) oder gezüchtete Kristalle (Silizium, Germanium,...) mit hohem Perfektionsgrad wurden Beobachtungen, wie z.B. die anomale Absorption (Borrmann, 1941), gemacht, die auf Effekte zurückzuführen sind, die sich nicht im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie beschreiben lassen [30, 174–177]. In der Mehrfachstreuung der Röntgenphotonen muss z.B. der Abbildung II.8(a) auf S. 25 gezeigte Fall mit zwei Streuern an den Positionen  $\mathbf{P}_i$  und  $\mathbf{P}_j$  berücksichtigt werden. Hierbei spürt ein Elektron am Ort  $\mathbf{P}_i$  die Superposition der elektrischen Felder, die von der Quelle und von den gestreuten Wellen der benachbarten Elektronen stammen. Im Fernfeld kann die Abstrahlung am Ort  $\mathbf{B}$  im Rahmen der Dipol-Näherung eines freien und nicht-relativistisch getriebenen Elektrons am Ort  $\mathbf{r}_1$  durch die Oszillation eines elektrischen Dipolmoments  $\mathbf{p}(t)$  mit Hilfe der folgenden Gleichung beschrieben werden [148]:

$$A_B(\mathbf{R}', t) = r_e \cdot \mathbf{n}_{1,B} \times (\mathbf{n}_{1,B} \times A_P(\mathbf{r}_1, t)) \frac{e^{i|\mathbf{k}_0| |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}'|}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}'|} \quad (\text{II.23})$$

Hierbei ist  $\mathbf{n}_{1,B}$  der Einheitsvektor, der im Allgemeinen durch  $\mathbf{n}_{i,j} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$  gegeben ist, und in Richtung eines Elektrons am Ort  $\mathbf{r}_1$  zum Beobachtungspunkt  $\mathbf{B}$  zeigt. Die Superposition der gestreuten Wellen  $N$  benachbarter Elektronen kann zusammen mit der ebenen Welle der Quelle  $A_Q(\mathbf{R}, t)$  für ein Elektron am Ort  $\mathbf{r}_i$  durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden [148]:

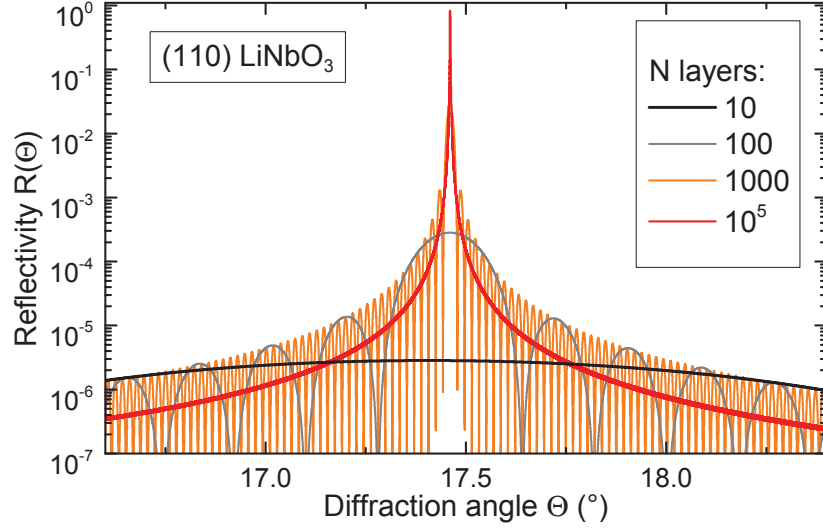
$$A_P^{\text{dyn}}(\mathbf{r}_i, t) = A_Q(\mathbf{R}, t) e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_i} + r_e \cdot \sum_{i \neq j}^N \mathbf{n}_{i,j} \times (\mathbf{n}_{i,j} \times A_P(\mathbf{r}_j, t)) \frac{e^{i|\mathbf{k}_0| |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{II.24})$$

Unter der Kenntnis der resultierenden Felder für alle Elektronen  $A_P^{\text{dyn}}(\mathbf{r}_i, t)$  kann die Amplitude und Phase am Beobachtungspunkt  $\mathbf{B}$  wie folgt berechnet werden [148]:

$$A_{B,\text{tot}}^{\text{dyn}}(\mathbf{R}', t) = r_e \cdot \sum_{i \neq j}^N \mathbf{n}_{i,j} \times (\mathbf{n}_{i,j} \times A_P(\mathbf{r}_j, t)) \frac{e^{i|\mathbf{k}_0| |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{II.25})$$

Dieser Fall wird als dynamische Beugungstheorie bezeichnet, wobei es unmöglich ist das Gleichungssystem II.24 exakt zu lösen, da Festkörper typischerweise eine Elektronendichte von  $10^{23}$  Elektronen/cm<sup>3</sup> enthalten und eine Abhängigkeit vom elektrischen Feld  $A_P(\mathbf{r}_i, t)$  auf beiden Seiten der Gleichung besteht [148].

Die Beschreibung der Mehrfachinterferenz der Röntgenstrahlung und Beugungseffekte in perfekten Kristallen kann durch die Lösung der Maxwell-Gleichungen der klassischen Elektrodynamik in einem Material mit einer komplexen und periodischen dielektrischen Suszeptibilität unter Berücksichtigung der Randbedingungen erfolgen. Die Röntgenbeugung, die Bre-

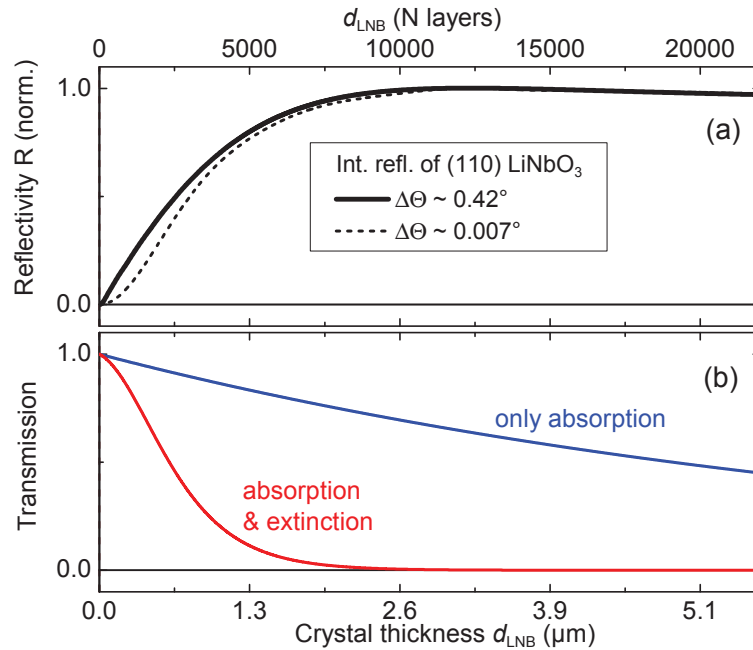


**Abbildung II.9:** Reflektivität  $R(\Theta_{hkl})$  der (110) Bragg-Reflexion für verschieden dicke  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristalle mit  $N$  als Anzahl der Netzebenen entsprechend der Legende und unter Verwendung des Darwin-Formalismus (Details in Kapitel C auf S. 147).

chung der Röntgenstrahlung an Grenzflächen, die Abnahme der Strahlungsintensität durch Absorptions- und Extinktionseffekte sowie die Mehrfachstreuung bzw. die Vielfachreflektion von Bragg-reflektierten Wellen werden somit durch eine einheitliche Theorie beschrieben und können gleichzeitig untersucht werden. Alternativ kann der in dieser Arbeit verwendete Ansatz gewählt werden, der ausführlich in Kapitel C auf S. 147 behandelt wird. Dieser wurde zuerst von Darwin in 1914 entwickelt [178–180] und ist in verschiedenen Textbüchern (z.B. in *Elements of Modern X-ray Physics*, Als-Nielsen & McMorrow [29]) zu finden.

In Abbildung II.9 ist die Reflektivität als Funktion des Beugungswinkels  $\Theta_{hkl}$  und der Kristalldicke für die (110) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  aufgetragen. Die Anzahl der Netzebenen  $N$ , die zur Bragg-Reflexion eines lateral unendlich ausgedehnten Kristalls (Kristalloberfläche  $\gg$  Röntgenstrahl) beitragen, sind in der Legende ersichtlich. Für einen dicken, perfekten Einkristall mit sehr vielen Ebenen (z.B.  $N=10^5$ , rote Linie) ist die Bragg-Reflexion sehr schmal, besitzt aber eine endliche Breite. Unter Berücksichtigung von Absorptions- und Extinktionseffekten, sprich mit der Dispersionskorrektur für  $\text{Cu } K_\alpha$ -Röntgenstrahlung aus Gleichung II.18, nimmt diese einen maximalen Wert von  $R \approx 0.8$  an. Wird die Anzahl der Netzebenen verringert, ist eine Abnahme der Amplitude und eine Zunahme der Breite der Bragg-Reflexion zu beobachten. Im Grenzfall von sehr wenigen Schichten (z.B.  $N=10$ , schwarze Linie) kann die Breite deutlich oberhalb des experimentellen Akzeptanz-Beugungswinkels liegen, welches aus einer begrenzten Detektorgröße oder eines beschränkten Divergenzwinkels der monochromatischen Röntgenstrahlung resultieren kann.

In Abbildung II.10(a) wird integrale Reflektivität eines perfekten Einkristalls in Abhängigkeit der Kristalldicke dargestellt. Für eine geringe Kristalldicke ist die Zunahme der integralen



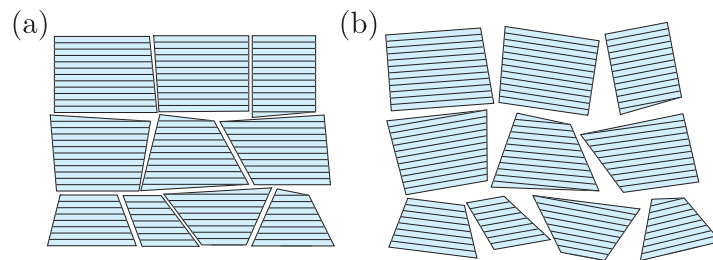
**Abbildung II.10:** (a) Integrale Reflektivität (schwarz) und (b) Transmission in einem Einkristall für die (110) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  in Abhängigkeit der Kristalldicke ohne (kinematisches Limit, blau) und mit Extinktionseffekten (rot) unter Verwendung der dynamischen Beugungstheorie. Die schwarz gestrichelte Linie kennzeichnet ein Fall, in dem der Akzeptanz-Beugungswinkel durch eine begrenzte Detektorgröße sehr stark eingeschränkt wird.

Reflektivität nahezu linear von der Dicke der Kristallschicht abhängig und führt im Bereich der Extinktionslänge zu einer raschen Sättigung. Ein Beispiel des zuvor erwähnten Spezialfalls mit einem stark eingeschränkten Akzeptanz-Beugungswinkel (z.B. Röntgendetektor mit einer sehr kleinen aktiven Fläche) wird mit Hilfe der schwarz gestrichelten Linien angedeutet. In diesem Fall ist der Anstieg im Bereich von wenigen Netzebenen quadratisch von der Kristalldicke abhängig, da die Zunahme der integralen Reflektivität durch den Größenunterschied zwischen der Bragg-Reflexion und der Detektorfläche ebenfalls linear eingeht.

Die Extinktionslänge ist in der Abbildung II.10(b) ersichtlich. Hier wird die Abnahme der Röntgenintensität in einem perfekten Einkristall unter Berücksichtigung der Absorptions- und Extinktionseffekte anhand der roten Linie beschrieben. Wird die Mehrfachstreuung und speziell die Reduktion der Intensität des Primärstrahls vernachlässigt, wie es für die kinematische Beugungstheorie der Fall ist, so ist die Transmission in den Kristall ausschließlich durch die Absorption der Röntgenstrahlung bestimmt. Dieser Fall wird anhand der blauen Linie verdeutlicht und ist in diesem Beispiel etwa um eine Größenordnung höher als die Extinktionslänge. Der Einfluss des Perfektionsgrads eines Kristalls auf die integrale Reflektivität wird durch die Kristall-Mosaizität beschrieben und im anschließenden Kapitel behandelt.

### II.4.3 Kristall Mosaizität: *Ideally perfect vs. ideally imperfect*

Die Mosaizität beschreibt die Unordnung der Kristallite in einem imperfekten Einkristall, die durch eine Variation des Netzebenenabstands oder eine geringfügige Verkipfung der Kristallite hervorgerufen wird. Zur Vermeidung der Mehrfachstreuung der Röntgenphotonen (d.h. im kinematischen Beugungslimit) sollte die typische Kristallitgröße viel kleiner als die Extinktionslänge sein. Diese Größe ist im Rahmen der dynamischen Beugungstheorie definiert und besonders dann relativ groß, wenn der Strukturfaktor einer Bragg-Beugung vergleichsweise niedrig ist. In realen Kristallen mit einer endlichen Mosaizität kann die kohärente und phasenrichtige Überlagerung der gestreuten Wellen ebenfalls stark eingeschränkt sein, wodurch sich die Extinktionslänge vergrößern kann. Typische Werte für die Extinktionslänge eines  $\text{LiNbO}_3$ -

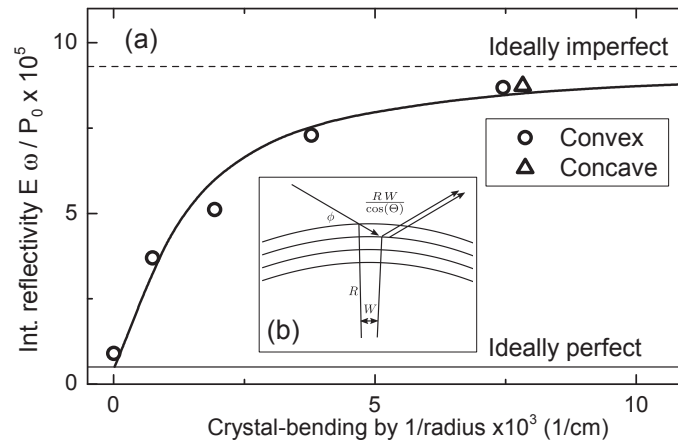


**Abbildung II.11:** Schematische Darstellung der Mosaizität eines Einkristalls: (a) geringe Mosaizität und (b) erhöhte Mosaizität. In Ergänzung zur geringfügigen Verkipfung der Kristallite kann die Mosaizität ebenfalls durch Fehlstellen oder eine Modulation des Netzebenenabstands verursacht werden.

Einkristalle liegen bei Verwendung von  $\text{Cu } K_\alpha$ -Röntgenstrahlung zwischen  $0.5 \mu\text{m}$  bis hin zu einigen  $10 \mu\text{m}$  und können somit bis zu einer Größenordnung unterhalb der Absorptionslänge der Röntgenstrahlung liegen.

Ein nicht-idealisierter, realer Einkristall besitzt typischerweise ein gewisses Grad an Mosaizität, sodass dieser aus sehr kleinen Kristalliten, sogenannten Mosaikblöcken, aufgebaut ist, die zueinander geringfügig verkippt oder versetzt sind [166]. Die beiden Grenzfälle der kinematischen und der dynamischen Beugungstheorie werden in der Literatur häufig als „*ideally perfect*“ und „*ideally imperfect*“ bezeichnet [166]. Der Einfluss der Unordnung auf die integrale Reflektivität wurde bereits 1950 von J. E. White an einem Quarz-Einkristall festgestellt. Die experimentellen Ergebnisse werden in Abbildung II.12(a) gezeigt. Unter Verwendung von  $\text{Mo } K_\alpha$ -Röntgenstrahlung wurde die Änderung der integralen Reflektivität der (202) Bragg-Reflexion in Abhängigkeit einer elastischen Verbiegung eines Einkristalls untersucht (siehe Abbildung II.12(b)), wodurch die Unordnung relativ zum einfallenden Röntgenstrahl moduliert wird. Eine Zunahme der Reflektivität um bis zu einer Größenordnung wurde sowohl für eine konvexe als auch für eine konkave Krümmung beobachtet.

Der Einfluss der Mosaizität bzw. der Unordnung auf die Reflektivität eines Einkristalls kann mit Hilfe der Abbildung II.13 veranschaulicht werden. Unter Annahme einer perfekt monochromatischen Röntgenquelle mit einem kollimierten auf die Probe einfallenden Strahl ist



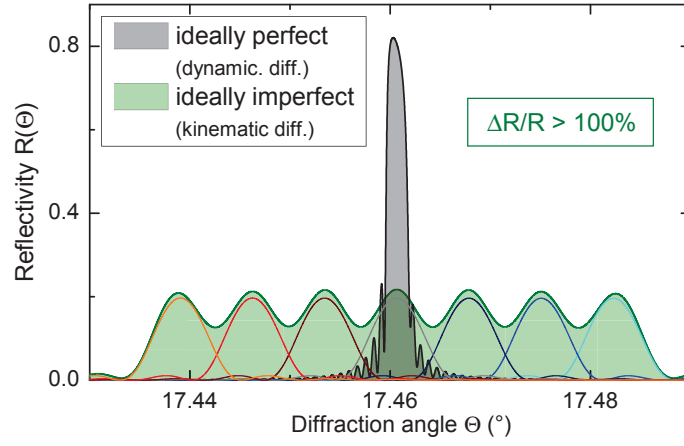
**Abbildung II.12:** (a) Reproduziert nach Abbildung 14.9 in Referenz [166]: Integrale Reflektivität eines perfekten und imperfekten (*ideally perfect* vs. *ideally imperfect*) Einkristalls. Messung der integralen Reflektivität der (202) Bragg-Reflexion von Quarz bei Biegung des Einkristalls unter Verwendung von Mo  $K_\alpha$ -Röntgenstrahlung. (b) Reproduziert nach Abbildung 1 in Referenz [181].

die Reflektivität  $R$  in Abhängigkeit vom Beugungswinkel  $\Theta_{hkl}$  für zwei gleich dicke Kristalle mit einer identischen Anzahl von Netzebenen dargestellt. Die Reflektivität eines perfekten Einkristalls, unter Verwendung der dynamischen Beugungstheorie, wird durch die schwarze Fläche illustriert. Im kinematischen Limit treten die Interferenzeffekte nur innerhalb der Mosaikblöcke auf, sodass lediglich eine Addition der Intensitäten anstelle der Amplituden erfolgt. Dieses Beispiel eines imperfekten Kristalls wird exemplarisch durch einen Einkristall mit sieben leicht unterschiedlichen Netzebenenabständen (farbige Linien) simuliert. Die resultierende Reflektivität wird als grüne Linie dargestellt und setzt sich aus der Summe der einzelnen und wesentlich breiteren Bragg-Reflexionen zusammen, welche mit Hilfe der gestrichelten Linien angedeutet werden. Die Linien treten hinreichend voneinander separiert auf, sodass die Extinktionseffekte vorläufig außer Acht gelassen werden können. Wird die integrale Reflektivität des *ideally imperfect* Kristalls in Relation zum *ideally perfect* Fall gesetzt, so ist durch die Präsenz der unterschiedlichen Gitterebenen eine starke Zunahme der integralen Reflektivität von über  $\Delta R/R > 100\%$  festzustellen. Die integrale Reflektivität einer Bragg-Reflexion für eine Pulverprobe ist somit proportional zu  $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ , bzw. für einen Einkristall unter Berücksichtigung der Mehrfachstreuung dagegen nur zu  $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|$  [160]. Der Einfluss der Mosaizität des Einkristalls auf die integrale Reflektivität wird im Detail für die (110) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  in Kapitel V.7 auf S. 125 behandelt.

#### II.4.4 Zeitaufgelöste Röntgenbeugung

In der Femtosekunden-Röntgenbeugung ist die Änderung der gebeugten Intensität  $\Delta I_{hkl}/I_{hkl}$  eine typische Messgröße und kann sowohl für die Bragg-Reflexionen eines Einkristalls als auch für die Debye-Scherrer-Ringe einer Pulverprobe bestimmt werden [21, 36, 39–44]. Im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie ist eine transiente Änderung der Reflektivität einer Pro-





**Abbildung II.13:** Reflektivität zwei gleich dicker Kristalle für einen *ideally perfect* (schwarze Linie) und für einen imperfekten Einkristall (grüne Linie). Trotz einer identischen Kristalldicke erzielt der imperfekte Kristall eine deutlich höhere integrale Reflektivität von  $\Delta R/R > 100\%$ .

be ausschließlich auf eine Änderung des Strukturfaktors  $F_{hkl}$  zurückzuführen und kann auf eine zeitabhängige Umverteilung der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$  innerhalb der Einheitszelle hindeuten. Prominente zeitaufgelöste Diffraktionsexperimente an Pulverproben wurden z.B. an den Prototyp-Materialien LiH, LiBH<sub>4</sub> und NaBH<sub>4</sub> durchgeführt [41, 43, 44]. Nach einer nicht-resonanten Anregung mit einem ultrakurzen 800 nm Laserimpuls konnte in diesen Proben die ultraschnelle Dynamik der Valenzelektronen erfolgreich aufgelöst werden. Üblicherweise ist die Korngrößenverteilung des Probenmaterials so klein, dass die dynamischen Beugungseffekte eine untergeordnete Rolle spielen. In diesem Fall kann die Änderung der gebeugten Intensität  $\Delta I/I$  mit dem zeitabhängigen Strukturfaktor  $|F_{hkl}(t)|$  und dem Strukturfaktor des Gleichgewichtszustandes  $F_{hkl}^0$  nach folgender Gleichung beschrieben werden [43]:

$$\frac{\Delta I_{hkl}(t)}{I_{hkl}} = \frac{|F_{hkl}(t)|^2 - |F_{hkl}^0|^2}{|F_{hkl}^0|^2} \quad (\text{II.26})$$

Bis auf wenige Ausnahmen, wie z.B. bei quasi-verbotenen Bragg-Reflexionen oder bei Bragg-Reflexionen mit hohen Millerschen Indizes in Übergitter-Heterostrukturen, ist die Effektgröße häufig vergleichsweise gering ( $\Delta I/I \lesssim 1\%$ ). Für eine optimale Qualität der Messdaten ist somit der Einsatz geeigneter Normierungsmethoden erforderlich [43, 49, 182].

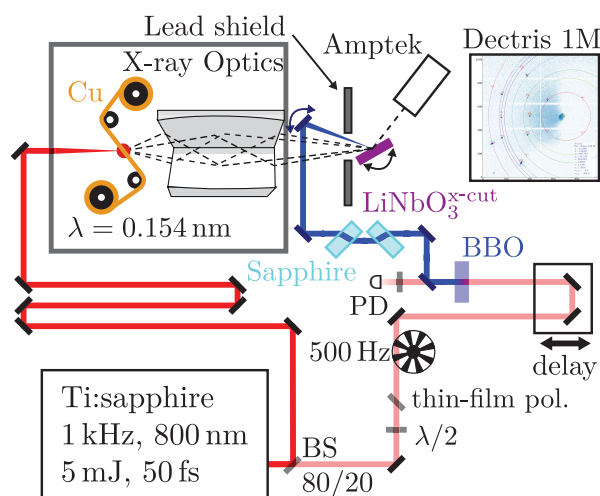
Für Einkristalle kann in Ergänzung zu einer Strukturfaktoränderung eine transiente Modulation der Reflektivität aufgrund einer Variation der Mehrfachstreuung erfolgen. Wie bereits in Kapitel II.4.2 auf S. 28 erwähnt wurde, können Interferenzen der Mehrfachstreuung nur im Rahmen der dynamischen Beugungstheorie beschrieben werden. Typischerweise erfolgt hierbei eine Änderung der Ordnung innerhalb der Extinktionslänge des Kristalls, welche für verschiedene Bragg-Reflexionen in Abhängigkeit vom Strukturfaktor bestimmt ist. Hierzu gehört z.B. die partielle Modulation des Netzebenenabstands, die durch eine Propagation von akustischen Deformationswellen verursacht wird [26, 183].

Die Propagation solcher Deformationswellen wurde ebenfalls an verschiedenen Ein- oder Mehrschichtsystemen untersucht, wobei diese typischerweise zur Zunahme der integralen Reflektivität führt [26]. Prominente Experimente an Metallen und Halbleitern, in denen die Erzeugung von kohärenten akustischen Phonon-Wellenpakten mit Hilfe von zeitaufgelöster Röntgenbeugung untersucht wurde, sind z.B. an GaAs [184], einem Ge-Film auf einem Si-Substrat [147] und InSb [25] durchgeführt worden. Hierbei wird die Erzeugung der Deformationswellen durch eine Interband-Anregung mit Hilfe eines optischen Lasers ausgelöst, wobei die Energie innerhalb weniger Pikosekunden in eine impulsive mechanische Spannung gewandelt wird. Durch die beschränkte Eindringtiefe der optischen Strahlung und die begrenzte Diffusion der erzeugten Ladungsträger ist die Anregung üblicherweise auf eine 100 nm dicke Schicht beschränkt [184]. Aufgrund der Propagation einer thermischen Expansion wurde in diesen Experimenten überwiegend eine Verschiebung des Bragg-Beugungswinkels, also eine zeitabhängige Änderung des Netzebenenabstands  $d_{\text{hkl}}$ , beobachtet.

Darüber hinaus wurden ebenfalls Experimente an Halbleiter-Nanoschichten durchgeführt. Zu diesen gehören unter anderem ferroelektrische Perowskit-Heterostrukturen, die aus einigen 100 nm dicken Einzel- und Multilagen-Schichtsystemen von Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) und Strontiumtitanat (STO) zusammengesetzt sind [8, 26]. In diesen Experimenten wurden akustische Phononen impulsiv durch eine *displacive* kohärente Phonon-Anregung (siehe Kapitel II.3 auf S. 18) erzeugt. Hierbei wird der optische Laserimpuls in der dünnen PZT-Schicht absorbiert, wodurch die resonante Interband-Anregung die elektronische Bandstruktur moduliert. Gleichzeitig erfolgt eine quasi-instantane Verschiebung des Potential-Minimums der Vibrations-schwingungen, was im Material eine mechanische Spannung hervorruft. Dieser induzierte Druck erzeugt akustische Deformationswellen, die senkrecht zu den Grenzflächen in das Material propagieren und im abgefragten Volumen (STO) beobachtet werden [26]. Im Gegensatz zu Änderungen von  $\varrho(\mathbf{r})$  sind hierbei selbst für vergleichsweise kleine Modulationen des Netzebenenabstands ( $\lesssim 0.1\%$ ) sehr starke Reflektivitätsänderungen des Einkristalls beobachtbar ( $\Delta I/I \gtrsim 10\%$ ) [8, 26].

### III Experimentelle Methoden

Im Folgenden wird der Aufbau des Femtosekunden-Röntgenbeugungsexperiments beschrieben, welches auf dem Prinzip der optischen Anrege- und Röntgen-Abfrage-Methode (*pump-probe*-Technik) basiert. Eine vollständige schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung III.1 gezeigt. Hierbei erzeugt ein ultrakurzer optischer Laserimpuls einen



**Abbildung III.1:** Übersicht des optischen Anrege- und Röntgen-Abfrage-Experiments bestehend aus: Titan:Saphir-Lasersystem, 80%/20% Strahlteiler, mechanischem 500 Hz Chopper, Verschiebetisch zum Einstellen der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen den ultrakurzen Impulsen und nichtlinearer Frequenzkonversion (SHG) im BBO mit anschließender temporaler Verbreiterung durch Saphir-Fenster sowie der Vakuumkammer einschließlich der Röntgenerzeugung, Röntgenoptik, Justagesystem der Probenposition und Detektorsystemen (Dectris Pilatus 1M und Amptek pin-Dioden-Detektor).

reversiblen Nichtgleichgewichtszustand in einer kristallinen Probe, welcher durch einen ultrakurzen Röntgenimpuls abgefragt wird. Die optimale Möglichkeit der optischen Anregung ist trivialerweise vom Material abhängig und wird daher für  $\text{LiNbO}_3$  in Kapitel V.1 auf S. 94 im Detail erläutert. Um die ultraschnellen Dynamiken zeitlich auflösen zu können, werden die ultrakurzen Impulse wie in rein optischen Anrege-Abfrage-Experimenten durch unterschiedlich lange Wegstrecken relativ zueinander verzögert. Die Änderungen der Beugungsbilder oder Photonenflüsse können zu verschiedenen Verzögerungszeiten  $\tau$  mit dem Amptek pin-Dioden-Detektor oder dem Dectris Flächendetektor gemessen werden. Die Messdaten geben z.B. Aufschluss über die Umverteilung der Elektronendichte, die Änderung der Gitterkonstanten oder die Kristallordnung sowie die Erzeugung und Propagation von akustischen und optischen Phononen [21].

Zur Erzeugung der ultrakurzen Röntgenimpulse wird für alle Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit diskutiert werden, eine kompakte, lasergetriebene Femtosekunden-Röntgenquelle verwendet [46–48]. Als Quellenmaterial dient eine dünne Kupferfolie, deren charakteristische Strahlung einen Röntgen-Photonenfluss von  $4 \times 10^6$  Cu  $K_\alpha$ -Photonen/s am Probenort erzeugt [46–48]. Unter Einsatz geeigneter Normierungsmethoden ermöglicht dies die Messung sehr geringer Änderungen der gebeugten Intensität bis hinab zu  $10^{-3}$  [41, 43, 44]. In früheren Experimenten konnte mit Hilfe dieser Röntgenquelle die transiente Elektronenverteilung mit einer hohen räumlichen Auflösung von 0.08 nm kartiert werden [41, 43, 44]. Die zeitliche Auflösung beträgt etwa 100 fs und ist durch die Röntgenimpulsdauer, die Wechselwirkungsgeometrie zwischen Anrege- und Abfrage-Impulsen sowie dem sehr geringen, intrinsischen zeitlichen *jitter* bestimmt, da die Anrege- und Abfrage-Impulse aus demselben Lasersystem stammen [46–48].

### III.1 Methoden zur Erzeugung ultrakurzer Röntgenimpulse

Die Erzeugung von kurzweiliger Röntgenstrahlung mit ultrakurzer Impulsdauer für eine hohe zeitliche und räumliche Auflösung kann über verschiedene Methoden erfolgen. In diesem Abschnitt wird eine Übersicht verschiedener Femtosekunden-Röntgenquellen mit Einschränkung auf hohe Photonenenergien ( $> 4$  keV) und einem hohen zeitlichen Auflösungsvermögen ( $\lesssim 1$  ps) gegeben, die für ultraschnelle Anrege-Abfrage-Diffraktionsexperimente geeignet sind. Eine Zusammenfassung der wesentlichen Parameter einiger nennenswerter Lichtquellen ist in Tabelle III.1 zu finden.

Die gepulste Röntgenstrahlung lässt sich auf mannigfaltige Weise erzeugen, wobei die verschiedenen Quellen mit ihren eigenen Charakteristika häufig zueinander komplementär sind. Wichtige charakterisierende Parameter sind: Die Photonenenergie, die Impulsdauer und die Synchronisierung zum optischen Laserimpuls, die Repetitionsrate, der Photonenfluss, die Strahldivergenz und die Fokusgröße am Probenort, die Bandbreite des Spektrums bzw. das Kontrast-Verhältnis zum ungenutzten Röntgenspektrum. Zusätzlich sind für einige Experimente die Polarisation, die räumliche und/oder zeitliche Kohärenz der Strahlung, sowie die verfügbare Strahlzeit und die dabei verursachten Kosten von entscheidender Bedeutung.

Vergleichbar mit dem Erzeugungsprozess einer klassischen Röntgenröhre werden in der Femtosekunden-Röntgenröhre die Elektronen durch eine angelegte Hochspannung beschleunigt [185]. Das Paket aus freien Elektronen wird durch einen ultrakurzen Laserimpuls via dem äußeren photoelektrischen Effekt erzeugt. Die Elektronen treffen somit mit einer hohen kinetischen Energie auf die Anode, wobei die charakteristische Strahlung des Anodenmaterials emittiert wird [186, 187]. Die Coulomb-Abstoßung der Elektronen bestimmt die Impulsdauer, die unter optimierten Bedingungen (kurze Wegstrecke und hohe Feldstärke) unterhalb  $\sim 1$  ps liegt [188, 189]. Für kleine Ladungspakete reduziert sich der Photonenfluss dementsprechend, was durch den Einsatz von Lasern mit einer hohen Repetitionsrate (250 kHz) teilweise kompensiert werden kann.

In Analogie zur Femtosekunden-Röntgenröhre ist ebenfalls die Erzeugung ultrakurzer Röntgenimpulse mit einer ausschließlich lasergetriebenen Quelle möglich. Diese basiert auf der Interaktion (Extraktion & Beschleunigung freier Elektronen) mit dem starken elektrischen Feld des Lasers [47]. Die Details des Erzeugungsprozesses werden im Kapitel III.3 auf S. 41 erläutert und die experimentelle Realisierung in Kapitel III.4 auf S. 45 vorgestellt.

Diese beiden Konzepte basieren auf der Röntgen-Fluoreszenz, wodurch die Photonenenergie durch das Anodenmaterial bestimmt ist. Neben der materialspezifischen Röntgenstrahlung wird ein um mehrere Größenordnungen schwächeres, kontinuierliches Bremsstrahlungsspektrum emittiert, das aufgrund der Ablenkung der schnellen Elektronen an den positiv geladenen Atomkernen erzeugt wird [185, 190]. Alternativ kann die Erzeugung eines breitbandigen und durchstimmbaren Spektrums durch die Beschleunigung von Elektronen in Teilchenbeschleunigern erfolgen [36]. In Synchrotrons werden Elektronenpakete mit einer Gesamtladung von  $1 - 100 \text{ nC}$  auf einer Kreisbahn bis auf relativistische Geschwindigkeiten, d.h. auf kinetische Energien von  $1 - 10 \text{ GeV}$ , beschleunigt [191]. Durch Ablenkmagnete werden die Elektronen auf der Kreisbahn gehalten und emittieren Bremsstrahlung tangential zur Bewegungsrichtung. Intensivere Röntgenimpulse mit kürzeren Wellenlängen erfordern eine stärkere Beschleunigung der Elektronen, was durch eine lineare Aneinanderreihung von periodisch alternierenden Dipolmagneten (Wiggler und Undulatoren) erreicht wird. Die schnellen Elektronen bewegen sich auf einer sinus-förmigen Slalom-Trajektorie, wobei der Großteil der Strahlung an den Umkehrpunkten (maximale Beschleunigung) und durch relativistische Effekte in Bewegungsrichtung abgestrahlt wird [192].

Die typische Impulsdauer ( $10 - 100 \text{ ps}$ ), der so generierten Röntgenimpulse ist durch die Anzahl der Elektronen im Paket bestimmt, und für ultraschnelle Experimente zu lang [191]. Eine viel kürzere Impulsdauer kann mit der *slicing*-Methode erreicht werden [193, 194]. Bei dieser Methode ko-propagiert das Elektronenpaket durch einen Wiggler zusammen mit einem zeitlich und räumlich überlagerten ultrakurzen Laserimpuls [195, 196]. Der Anteil des Elektronenpakets, der zeitlich mit dem Laserimpuls überlappt, erfährt aufgrund seiner Slalom-Bewegung und der elektromagnetischen Strahlung einen Energieübertrag. Die Wiggler-Parameter müssen auf die Laserwellenlänge abgestimmt sein, damit die Modifikation der kinetischen Energie mit Hilfe der Lorentzkraft durch die Laserstrahlung auf der Gesamtlänge des Wigglers erfolgt [197]. Hierdurch wird eine Variation der kinetischen Energie innerhalb des Elektronenpakets um bis zu 1% erreicht [194]. In einem Ablenkmagneten kann dieser Anteil räumlich vom unveränderten Elektronenpaket getrennt werden. Die anschließende Propagation dieses kleinen Ausschnitts durch einen Undulator führt zur Abstrahlung eines ultrakurzen Röntgenimpulses ( $\sim 100 \text{ fs}$ ) sowohl im weichen [198] als auch im harten Röntgen-Spektralbereich [154, 194].

Alternative Methoden zur Erzeugung ultrakurzer Röntgenimpulse mit Hilfe von Synchrotronstrahlungsquellen können durch ein direktes Schalten, bzw. eine räumliche Abtrennung der erzeugten Röntgenstrahlung durch weitere Möglichkeiten erfolgen:

- Bragg-Schalter: Ein Photo-akustischer Effekt, wobei ein ultrakurzer Laserimpuls einen

Einkristall anregt und die Reflektivität ausgewählter Bragg-Reflexionen durch die Interferenz an einer Deformationswellenpropagation moduliert [199–205].

- Borrmann Effekt, bzw. die Modulation der anomalen Transmission eines Einkristalls. Der Effekt beschreibt die erhöhte Transparenz eines Kristalls, wenn die Knotenpunkte der elektrischen Felder nahe der Gitterebenen einer Bragg-Reflexion liegen, wodurch sich die Absorption verringert [174–177]. Hierbei kann eine optische Anregung durch einen ultrakurzen Lichtimpuls Deformationswellen innerhalb des Einkristalls erzeugen, die zur Unterbrechung der anomalen Transmission führen [206, 207].

Typ	FEL		Synchrotron	fs-TXS	
Röntgenquelle	XFEL	LCLS	<i>Slicing</i>	Cu	Mo
Photonenenergie (keV)	9.0 (5 - 20)	9.5 (4 - 10)	9.0 (4.2 - 14)	8.04	17.48
Wellenlänge (Å)	2.5 - 0.6	3.1 - 1.2	3.0 - 0.9	1.5	0.7
Bandbreite $\Delta E/E \times 10^{-3}$	0.1 - 1	0.2 - 1	0.2 - 1	0.25	
Rep. Rate (Hz)	$10^\dagger$	120	2000	1000	
Photonenfluss (Phots/s)	$2.1 \times 10^{13}$	$1.2 \times 10^{12}$	$2 \times 10^6$	$4 \times 10^{10}$	$8 \times 10^9$
auf Probe (Phots/shot)	$3.6 \times 10^{10}$	$1.0 \times 10^{10}$	$5 \times 10^2$	$4 \times 10^3$	$8 \times 10^2$
Impulsdauer (fs)	100 (0.5 nC)	50 (0.3 nC)	$\lesssim 120$	$\lesssim 100$	
temporaler <i>jitter</i> (fs)	20 - 100	50 - 200	$\lesssim 100$	$\lesssim 100$	
Fokus (FWHM) ( $\mu\text{m}$ )	2 - 100	10 - 200	10 - 100	30 - 150	

**Tabelle III.1:** Röntgenquellen mit ultrakurzer Impulsdauer im Spektralbereich  $E_{\text{ph}} > 4 \text{ keV}$  [36]. Freie Elektronenlaser (FEL): FXE Instrument des European XFEL GmbH in Hamburg, Deutschland [208–212] und XPP Instrument der Linac Coherent Light Source (LCLS) am Stanford Linear Accelerator Center des National Accelerator Laboratory [213–217], Stanford University, USA. *Slicing*-Methode am Synchrotron: Swiss Light Source (SLS) am Paul Scherrer Institut (PSI), Villigen, Schweiz [218, 219]. *Femtosecond tabletop x-ray source* (fs-TXS): Lasergetriebene Röntgenquelle am Max-Born-Institut mit Kupfer (Cu) und Molybdän (Mo) als Quellenmaterialien, Berlin, Deutschland [36, 47, 48].

Bei diesen drei beschriebenen Techniken zur Verkürzung der Impulsdauer (typisch  $\sim 10 \text{ ps}$ ) in Elektronenspeicherringen wird der Photonenfluss für ultrakurze Röntgenimpulse stark reduziert. Eine weitere Möglichkeit für zeitaufgelöste Experimente bietet ein Freie-Elektronen-Laser (FEL), der die Erzeugung einer brillanteren, höherfrequenten und kohärenten Röntgenstrahlung ermöglicht [220]. Im Kontrast zu Synchrotrons erfolgt die Beschleunigung der Elektronen in supraleitenden Niob-Hohlraumresonatoren entlang einer linearen Strecke ( $> 1 \text{ km}$ ) bis auf kinetische Energien von über  $14 \text{ GeV}$  [221]. Die anschließende Propagation durch eine  $> 100 \text{ m}$  lange Undulatorsequenz zwingt die Elektronen eines Bündels erneut auf eine Slalom-Bewegung und führt zur Emission der Undulatorstrahlung entlang der Flugrichtung. In Analogie zur *slicing*-Methode interagieren die Elektronen mit der von ihnen erzeugten Strahlung,

<sup>†</sup>60 Mikro-Impulse Substrukturierung bei 1.1 MHz, künftig 2700 Mikro-Impulse bei 4.5 MHz

wodurch in Abhängigkeit der Phase zwischen den Feldern und der Bewegung der Elektronen eine Beschleunigung, bzw. Verlangsamung erfahren [222].

Die Parameter der Undulatoren sind so gewählt, dass sowohl die Geschwindigkeitsdifferenz als auch die Wechselwirkung zwischen Teilchen und Strahlung die Elektronen entlang der Propagationsrichtung zu kleinen Sub-Bündeln (*microbunching*) gruppiert [223]. Mit fortlaufender Propagation steigt die Ausprägung der Separation an, wobei der räumliche Abstand zwischen den Sub-Bündeln der Wellenlänge der Undulatorstrahlung entspricht [222]. Die Elektronen-Scheiben der Sub-Strukturierung emittieren ihre Undulatorstrahlung überwiegend an den Umkehrpunkten der Slalom-Trajektorie und damit in Phase, bzw. kohärent zum präsenten Strahlungsfeld. Die Intensität der Strahlung (Anzahl der Photonen) skaliert quadratisch zur Anzahl der Elektronen  $N_e^2$  und zur Anzahl der Undulatorperioden  $N_u^2$  (Synchrotron:  $I \propto N_e N_u^2$ ). Die hohe kinetische Energie und die geringe Anzahl an Elektronen eines Bündels (0.5 nC) gestattet die Erzeugung ultrakurzer und intensiver Röntgenstrahlung.

Dieses Prinzip wird als *self-amplified spontaneous emission* (SASE) bezeichnet und basiert auf einem spontanen Prozess, wobei starke Fluktuationen der Intensität und des Spektrums auftreten können [222, 224]. Diese Effekte lassen sich verringern, indem zwischen zwei sehr langen Undulatoren (Erzeugung und Verstärkung der Strahlung) ein Röntgenmonochromator implementiert wird [225, 226]. Die Elektronen können den Monochromator nicht passieren und werden um diesen herumgeführt, wobei die erzeugte Substrukturierung des ersten SASE-Prozesses verloren geht. Diese Weiterentwicklung wird als *self-seeded* SASE bezeichnet und erlaubt im zweiten Undulator die Verstärkung eines schmalbandigen Spektrums, das geringeren Intensitätsfluktuationen unterliegt [227].

Die Verwendung solcher ultrakurzen Röntgenimpulse in Anrege-Abfrage-Experimenten stellt wegen des zeitlichen *jitters* zwischen den optischen Impulsen und den Röntgenimpulsen aufgrund der unzureichenden Synchronisierung eine Herausforderung dar. Um das volle Potential dieser intensiven Strahlung zu nutzen, erfordert dies die Messung der Verzögerungszeit jedes einzelnen Röntgenimpulses [228–231]. Erfordern die Experimente eine kohärente Strahlung [232], so kann zur Verbesserung der longitudinalen/zeitlichen Kohärenz des FELs, dieser mit der Fundamentalen (*high-gain harmonic generation* - HGHG) [233] oder mit Laserlicht aus einem nichtlinearen Frequenzvervielfachungsprozess (*high harmonic generation* - HHG) initiiert werden [234–236]. Alternativ kann die kohärente HHG-Laserstrahlung mit einer Photonenenergie von mehreren keV auch im Rahmen von kompakten Labor-Aufbauten direkt genutzt werden, wobei der Photonenfluss jedoch um viele Größenordnungen schwächer ist [237–240].

## III.2 Titan:Saphir-Lasersystem

In diesem optischen Anrege- und Röntgen-Abfrage-Experiment wird ein zweistufiges Titan:Saphir-Lasersystem basierend auf dem Prinzip der *chirped pulse amplification* (CPA)

verwendet [241–243]. Die Lichtimpulse werden basierend auf dem Prinzip der Kerrlinsenmodenkopplung in einem Oszillator (Tsunami, Spectra-Physics) erzeugt, welcher durch einen frequenzverdoppelten Nd:YLF Dauerstrichlaser (Millennia Pro, Spectra-Physics) gepumpt wird [244, 245]. Die so erzeugten Laserimpulse besitzen eine spektrale Bandbreite von  $\Delta\lambda_{800} \approx 35$  nm, wodurch eine Fourier-limitierte Impulsdauer von etwa  $\Delta t_{800} = 40$  fs erreicht wird. Bevor die ultrakurzen und nur wenige nJ starken Lichtimpulse weiter verstärkt werden können, muss zum Schutz der Optiken die Peakintensität reduziert werden. Hierzu werden die Laserimpulse verbreitert, indem eine zeitliche Streckung (*chirp* zweiter und dritter Ordnung) mit Hilfe eines Gitterpaars eingeführt wird. Nach dem Verstärkungsprozess wird sowohl der *chirp* als auch der Einfluss der verwendeten Optiken auf die spektrale Phase durch ein weiteres, komplementäres Gitterpaar wieder rückgängig gemacht, um nahezu die ursprüngliche Impulsdauer zu erhalten.

Das zweistufige Verstärkersystem besteht aus einer regenerativen Kavität und einer zweifachen Booster-Stufe (Spitfire Pro, Spectra Physics), die jeweils durch einen gepulsten und intrakavitär frequenzverdoppelten Nd:YLF Laser (Empower 30, Spectra Physics) gepumpt werden. Mit einer Repetitionsrate von 1 kHz werden einzelne niederenergetische Oszillator-Lichtimpulse in die regenerative Kavität eingekoppelt, indem eine erste Pockels-Zelle die Polarisation des Lichtes um  $90^\circ$  dreht. Durch eine zweite Pockels-Zelle innerhalb der Kavität wird der Laserimpuls im Inneren gehalten und während etwa 15 Umläufen durch das aktive Medium (mit Titan-Ionen dotiertes Saphir) auf 3.4 mJ verstärkt. Durch die Deaktivierung dieser Pockels-Zelle kann der Laserimpuls aus der Kavität austreten und wird anschließend in die zweifache Booster-Verstärkerstufe eingekoppelt, wodurch die Impulsenergie auf 7 mJ steigt. Die darauffolgende Rekomprimierung durch ein wassergekühltes Gitterpaar und eine gute Fokussierung des Laserstrahls erlaubt Peakintensitäten oberhalb von  $10^{18}$  W / cm<sup>2</sup> [245, 246].

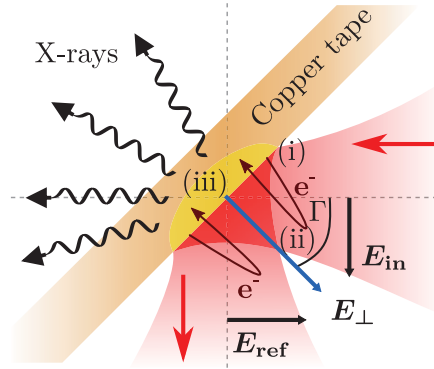
Diese extreme Peakintensität zur Röntgenerzeugung erfordert ein ausgezeichnetes Kontrastverhältnis der temporalen Intensität der Laserstrahlung [247, 248]. Hierbei muss einerseits die verstärkte spontane Emission (*amplified spontaneous emission* - ASE), die bei der Anregung des aktiven Mediums auftritt, möglichst gut unterdrückt werden [247, 249]. Für Peakintensitäten oberhalb von  $I_{\text{peak}} \approx 10^{12}$  W / cm<sup>2</sup> können sowohl der Untergrund der ASE als auch zeitliche Satelliten-Vorimpulse im Fokus auf der Kupferoberfläche ein thermisches Plasma erzeugen, an dem das Laserlicht des Hauptpulses reflektiert wird [248, 250, 251].

Das in den Experimenten genutzte 1 kHz Lasersystem liefert verstärkte Laserimpulse mit einer Dauer von  $\Delta t = 45$  fs bei einem Spektrum von  $800 \pm 15$  nm und einer Impulsenergie von 5 mJ. Der Laserstrahl ist dabei relativ zur optischen Tischplatte horizontal polarisiert und der Strahldurchmesser beträgt  $\sim 2$  cm. Die Schuss-zu-Schuss-Schwankungen der Peakintensität dieses kommerziellen Lasersystems werden mit Hilfe einer Temperierung und durch die vollständige Einhausung des Experiments gesenkt und liegen unterhalb von 0.4%.



### III.3 Lasergetriebene Erzeugung von Femtosekunden-Röntgenimpulsen

Die Erzeugung von ultrakurzen Röntgenimpulsen mittels eines Femtosekunden-Lasersystems kann in drei sequentiell ablaufende Teilprozesse eingeteilt werden und ist in Abbildung III.2 illustriert. (i) Die Feld-induzierte Extraktion der Elektronen aus einer Metallfolie, (ii) die Elek-



**Abbildung III.2:** Reproduziert nach Abbildung 1(a) in Referenz [252]. Schematische Darstellung der lasergetriebenen Röntgenerzeugung: Der Erzeugungsprozess der gepulsten Röntgenstrahlung kann in 3 Teilprozesse eingeteilt werden: (i) Feld-induzierte Extraktion der Elektronen aus einer Metallfolie, (ii) Elektronenbeschleunigung im starken elektrischen Feld des Lichtimpulses, (iii) Abbremsen der schnellen Elektronen bei Wiedereintritt in die Metallfolie durch kollisionsinduzierte Ionisation und Emission der charakteristischen Strahlung durch Fluoreszenz bei Rekombination der geschlagenen Löcher.

tronenbeschleunigung im starken elektrischen Feld des Lichtimpulses, (iii) das Abbremsen der schnellen Elektronen bei Wiedereintritt in die Metallfolie durch kollisionsinduzierte Ionisation und Emission der charakteristischen Strahlung durch Fluoreszenz bei Rekombination der geschlagenen Löcher in den  $K$ -Schalen der Kupferatome [252].

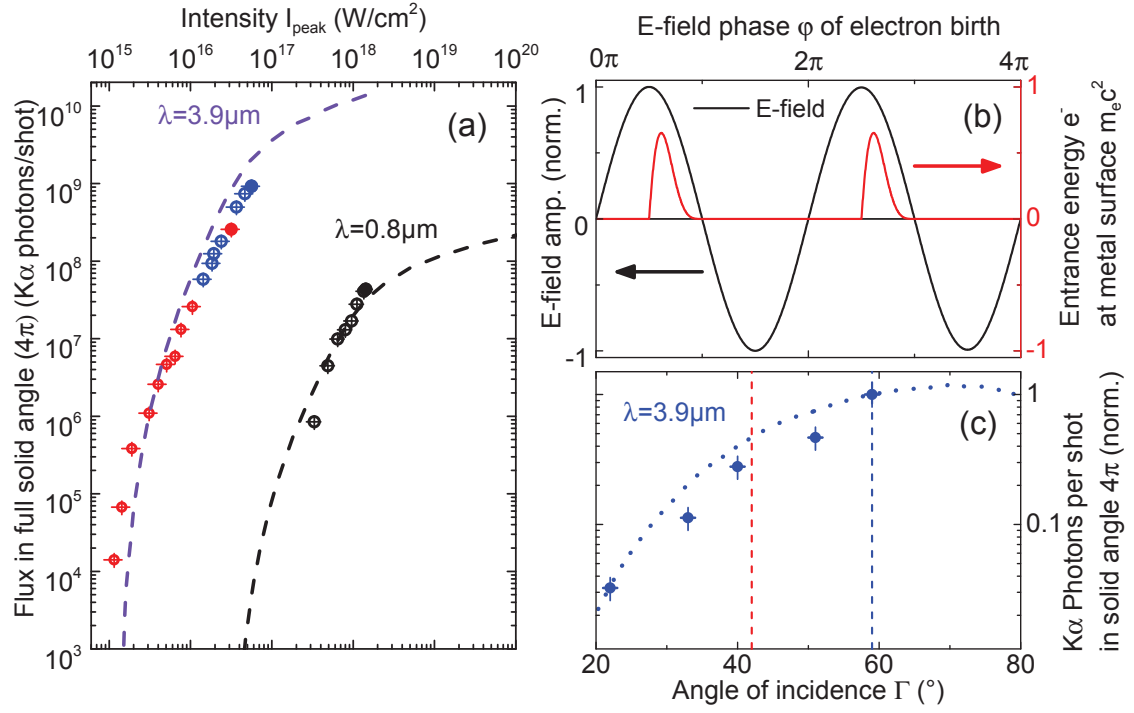
Der ultrakurze, p-polarisierte Laserimpuls wird auf das Metall fokussiert, wobei das Licht teilweise von der Metalloberfläche reflektiert wird. Die starken elektrischen Felder des einfallenden und reflektierten Laserstrahls interferieren und bilden eine stehende Welle mit einer hohen Feldamplitude senkrecht zur Metalloberfläche  $E_{\perp}$ . Durch das treibende elektrische Feld verringert sich die Höhe der Potentialschwelle, sodass Elektronen nahe des Fermi-Niveaus aus dem Metall in das Vakuum tunneln können [252]. Die Wahrscheinlichkeit der Extraktion kann mittels der Quantenmechanik beschrieben werden und beträgt nahezu 1 für eine elektrische Feldstärke senkrecht zur Metalloberfläche von  $E_{\perp} \approx 100 - 1000 \text{ V/nm}$  [253, 254]. Die freien Elektronen werden, nachdem sie aus dem Metall ausgetreten sind, durch das sehr starke elektrische Feld des Lasers zunächst von dem Metall weg- und anschließend mit Änderung der Feldrichtung auf das Metall hinzu-beschleunigt. Die Bewegung der Elektronen erfolgt in Phase mit dem optischen elektrischen Feld. Somit können in Abhängigkeit von der Phase des elektrischen Feldes zum Zeitpunkt der Extraktion einige der Elektronen mit einer hohen kinetischen Energie erneut auf die Metalloberfläche auftreffen. Dieser Prozess wird in der Literatur

als Brunel-Effekt oder *vacuum heating* bezeichnet [255]. Die Energie der Elektronen zum Zeitpunkt des Wiedereintritts in das Metall erreicht, im Fokus für das vorliegende Lasersystem mit einer Peakintensität von  $I_{\text{peak}} \approx 1.3 \times 10^{18} \text{ W / cm}^2$ , bis zu 200 keV. Diese hohe Energie erlaubt eine mehrfache inelastische Wechselwirkung mit den Atomkernen, die partiell zur Ionisation der *K*-Schale der Metallatome und folglich zur Erzeugung der charakteristischen Strahlung führt.

Eine genauere Betrachtung der Bewegung der freien Elektronen bei der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld zeigt, dass die Trajektorien sehr sensitiv von dem Zeitpunkt der Extraktion abhängen. Die kinetische Energie der Elektronen beim Wiedereintritt (rot) in das Metall in Abhängigkeit des Zeitpunkts der Extraktion (schwarz), sprich der Phase  $\varphi$  des optischen elektrischen Feldes, ist in Abbildung III.3(b) illustriert. Es ist zu erkennen, dass nur die Elektronen, die während der Phase  $\pi/2 \leq \varphi < \pi$  des optischen elektrischen Feldes extrahiert werden, mit einer hohen kinetischen Energie auf die Metalloberfläche auftreffen. In der Phase  $0 \leq \varphi < \pi/2$  werden die Elektronen aufgrund der hohen Feldstärke ebenfalls extrahiert und beschleunigt. Die Betrachtung der Trajektorien zeigt jedoch, dass diese Elektronen nicht innerhalb der optischen Periode wieder auf das Metall auftreffen. Die Elektronen erreichen die Metalloberfläche erst deutlich später - im Extremfall sogar erst nach der Dauer des optischen Impulses - und nur unter Berücksichtigung des erzeugten elektrostatischen Potentials durch die generierte Raumladung. In diesem Fall ist die kinetische Energie so gering, dass diese nicht zur Erzeugung der charakteristischen Röntgenstrahlung beiträgt. Beispiele für unterschiedliche Trajektorien sind in der Abbildung 6 in Referenz [254] dargestellt. Für den Halbzyklus  $\pi \leq \varphi < 2\pi$  zeigt das elektrische Feld in Richtung der Metalloberfläche und wird innerhalb weniger Nanometer im Inneren des Metalls abgeschirmt. In diesem Fall erfolgt keine Extraktion und es stehen keine freien Elektronen zur Beschleunigung zur Verfügung [254].

Die kohärente Bewegung der Elektronen zusammen mit der Extraktion der Elektronen ist vergleichbar mit der *high harmonic generation* (HHG) [237, 238, 256] in Edelgasen [257, 258] und im Plasma an Festkörpern [259]. Der wesentliche Unterschied zur HHG besteht in der Interaktion der schnellen Elektronen mit den Atomen. Die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron mit seinem Ursprungsatom durch einen inelastischen Stoß zu interagieren ist aufgrund der hohen Dichte des Metalls sehr gering. Zudem erlaubt die hohe kinetische Energie des Elektrons eine mehrfache Wechselwirkung mit verschiedenen Metallatomen. Die Erzeugung der charakteristischen Röntgenstrahlung, die auf der spontanen Emission beruht, erfolgt im Kontrast zur HHG vollständig inkohärent [252, 260].

Neben dem Zeitpunkt der Extraktion ist die maximale Energie der Elektronen  $W_e$  durch die Stärke und die Dauer der Beschleunigung durch das elektrische Feld bestimmt. Die kinetische Energie der Elektronen ist proportional zu  $W_e \propto I_{\text{peak}} \lambda^2$ , mit der Peakintensität  $I_{\text{peak}}$  und der zentralen Wellenlänge  $\lambda$  des treibenden Lasersystems [252]. Werden die Elektronen bei einer festen Peakintensität, d.h. bei einer elektrischen Feldamplitude, mit Laserlicht einer längeren Wellenlänge getrieben, so werden diese über einen längeren Zeitraum beschleunigt und erreichen beim Auftreffen auf die Metalloberfläche eine höhere kinetische Energie. Unter der



**Abbildung III.3:** Experimentelle Daten aus Referenz [252]. (a) Cu  $K_{\alpha}$ -Photonenfluss in Abhängigkeit der Peakintensität  $I_{\text{peak}}$  und der Wellenlänge des treibenden Lasersystems  $\lambda$  für ein 20  $\mu\text{m}$  dickes Kupferband: Für das in diesen Experimenten verwendete Lasersystem (schwarze Punkte,  $\lambda = 0.8 \mu\text{m}$ ,  $\Delta t = 50 \text{ fs}$ ,  $d = 2.6 \mu\text{m}$ ,  $\Gamma = 45^\circ$ ) sowie für ein 20 Hz Lasersystem im mittleren Infraroten Spektralbereich [261] ( $\lambda = 3.9 \mu\text{m}$ ,  $\Delta t = 80 \text{ fs}$ ,  $d = 21 \mu\text{m}$ ,  $\Gamma = (59) 42^\circ$  (blaue) rote Punkte). (b) Kinetische Energie eines Elektrons in Abhängigkeit des Zeitpunktes der Extraktion, d.h. der Phase  $\varphi$  der p-polarisierten Laserstrahlung. (c) Cu  $K_{\alpha}$ -Photonenfluss in Abhängigkeit von  $\Gamma$  für die maximal verfügbare Impulsenergie von 15 mJ des  $\lambda = 3.9 \mu\text{m}$ -Lasersystems.

Annahme einer optimalen Verteilung der kinetischen Energie, d.h. für möglichst viele inelastische Stöße der Elektronen eines gegebenen Volumens, ermöglicht diese effizientere Beschleunigung einen größeren Fokusbereich des Lasers auf der Metalloberfläche. In guter Näherung erhöht sich der Röntgen-Photonenfluss quadratisch mit der Wellenlänge [252, 254].

Dieses Verhalten wurde im direkten Vergleich mit einem Lasersystem mit längerer Wellenlänge ( $\lambda = 3.9 \mu\text{m}$ ) experimentell bestätigt [252]. Das dort verwendete Lasersystem basiert auf dem Prinzip der *optical parametric chirped pulse amplification* (OPCPA) und ist im Detail in Referenz [261] (Prototyp mit 8 mJ Impulsenergie) und ebenfalls in Referenz [252] (18 mJ Impulsenergie) beschrieben. Die experimentellen Resultate werden in Abbildung III.3(a) zusammengefasst. Hier ist der erzeugte Cu  $K_{\alpha}$ -Photonenfluss pro Laserschuss aufgetragen, welcher als Funktion der Peakintensität  $I_{\text{peak}}$  des jeweiligen Lasersystems in den vollen  $4\pi$ -Raumwinkel emittiert wird. Der Vergleich der beiden Lasersysteme zeigt, dass das  $\lambda = 3.9 \mu\text{m}$ -Lasersystem pro Laserschuss bei einer Peakintensität von  $I_{\text{peak}} \approx 6 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$  eine 25-fach höhere Anzahl an Cu  $K_{\alpha}$ -Photonen erzeugt. Für eine äquivalente Anzahl an erzeugten Cu  $K_{\alpha}$ -Photonen wird eine um mehr als zwei Größenordnungen kleinere Peakintensität benötigt und veran-

schaulicht die effizientere Beschleunigung der Elektronen. Die im Rahmen des drei Stufen-Modells der Röntgenerzeugung durchgeführten Simulationen (gestrichelte Linien) zeigen zudem für beide Lasersysteme eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten [254]. Anhand der Simulationen ist ebenfalls erkennbar, dass bei gegebener Fokussierung ein noch höherer Photonenfluss mit einer größeren Impulsenergie für die verwendete Kupferbandstärke zu erwarten wäre, bevor eine Sättigung des Photonenflusses einsetzt.

Der  $\text{Cu } K_\alpha$ -Photonenfluss in Abhängigkeit des Einfallswinkels der p-polarisierten  $3.9 \mu\text{m}$ -Laserstrahlung für die maximal verfügbare Impulsenergie wird in der Abbildung III.3(c) gezeigt [252]. Für einen höheren Einfallswinkel steigt die elektrische Feldamplitude senkrecht zur Metalloberfläche an, wodurch sich die Elektronen stärker beschleunigen lassen. Für einen Einfallswinkel oberhalb von  $70^\circ$  sinkt der Photonenfluss aufgrund von Re-Absorption der Photonen durch den Anstieg der Kupferbanddicke entlang der optischen Achse [254].

Das Abbremsen der Elektronen nach dem Wiedereintritt in das Metall erfolgt durch inelastische Stöße, die aufgrund der starken elektrischen Felder der Atomkerne zur Emission von Bremsstrahlung oder zur Ionisation der Metallatome führen. Die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts der  $K$ -Schalen Ionisation von der Elektronenenergie ist in Abbildung 5(a) in Referenz [254] gezeigt [262, 263]. Die Ionisation der  $K$ -Schale für Elektronen mit einer kinetischen Energie von  $W_e \approx 100 \text{ keV}$  spielt im Vergleich zu allen möglichen Kanälen des Energieübertrags eine untergeordnete Rolle. So kann anhand von Monte-Carlo Simulationen die Trajektorien einzelner Elektronen durch das Metall für verschiedene kinetische Energien einer gegebenen Energieverteilung simuliert werden und die Erzeugung von Bremsstrahlungs- und  $\text{Cu } K_\alpha$ -Photonen berechnet werden [264, 265]. Die Anzahl der emittierten  $\text{Cu } K_\alpha$ -Photonen ist dabei im Bereich von  $W_e \approx 20 - 200 \text{ keV}$  näherungsweise proportional zu  $(W_e / 900 \text{ keV})^2$  [254]. Für ein einfallendes Elektron mit einer typischen kinetischen Energie von  $\sim 90 \text{ keV}$  ergibt sich so eine Wahrscheinlichkeit zur Erzeugung eines  $K$ -Lochs von  $\sim 1\%$ . Übersteigt die kinetische Energie der Elektronen den  $\sim 200 \text{ keV}$  Schwellwert, so können diese ihre Energie nicht vollständig abgeben, bevor sie das  $20 \mu\text{m}$  dicke Kupferband durchdrungen haben [254].

Die Erzeugung der charakteristischen Strahlung erfolgt durch spontane Fluoreszenz und wird in den vollen Raumwinkel ( $4\pi$ ) emittiert. Das geschlagene Loch der  $K$ -Schale wird mit einem Elektron aus einer der energetisch höherliegenden  $L, M, \dots$ -Schale gefüllt. Die Energie des Photons ist durch die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Schalen bestimmt [165, 266]. Die Emission des Photons erfolgt unter Berücksichtigung der Auswahlregeln. Die Wahrscheinlichkeit für einen strahlungslosen Übergang durch den Auger-Effekt (Übertragung der Energie auf ein anderes Elektron) dominiert für leichte Elemente [165, 267]. Zur Erzeugung harter Röntgenstrahlung werden typischerweise schwere Metalle (Kupfer, Molybdän, Wolfram, usw.) mit einer hohen Kernladungszahl  $Z$  verwendet, sodass die Abregung des Atoms dominant durch die spontane Emission eines Photons erfolgt [165]. Das Spektrum einer lasergetriebenen Röntgenquelle, gemessen mit einem spektral-auflösenden pin-Dioden-Detektor, ist in Abbildung 3 in Referenz [268] gezeigt. Neben dem exponentiell abfallenden Bremsstrahlungsspektrum, das ebenfalls Photonenenergien oberhalb von  $100 \text{ keV}$  aufweist, können

die charakteristischen Linien der Kupfer  $K_\alpha$  und  $K_\beta$ -Elektronenübergänge identifiziert werden [47, 252].

Die minimale Dauer des Röntgenimpulses ist elementar durch die Einhüllende des Laserimpulses bestimmt. Nur in Anwesenheit des hohen elektrischen Feldes der Laserstrahlung werden die Elektronen ausreichend stark beschleunigt, sodass deren kinetische Energie für einen inelastischen Stoß mit einem Elektron der  $K$ -Schale ausreicht. Zusätzlich zur Dauer des Laserimpulses erfolgt eine Verbreiterung des Röntgenimpulses durch die deutlich unterhalb der Lichtgeschwindigkeit liegende Propagationsgeschwindigkeit und durch die mannigfaltigen Trajektorien der Elektronen beim Abbremsen im Metall [254]. Je dünner die Metallfolie ist desto kleiner ist die zeitliche Verbreiterung. Ein Kompromiss bezüglich der Impulsdauer der Röntgenimpulse, der Bandstabilität, der Quellengröße und der Re-Absorption der erzeugten Cu  $K_\alpha$ -Photonen bietet eine 20  $\mu\text{m}$  dicke Kupferfolie. Eine Verbreiterung des Röntgenimpulses aufgrund der Lebensdauer eines Lochs in der  $K$ -Schale des Metallatoms ist dagegen vernachlässigbar. Mit Hilfe der Unschärferelation und der  $\sim 2\text{ eV}$  Linienbreite der Cu  $K_\alpha$ -Strahlung kann diese abgeschätzt werden und beträgt nur einige wenige Femtosekunden [269–271]. Eine  $\sim 100\text{ fs}$  Impulsdauer der hier verwendeten Röntgenquelle wurde in zuvor durchgeführten Experimenten an zahlreichen Proben unter Beweis gestellt [43, 44] und kann erneut im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestätigt werden (siehe Kapitel III.6 auf S. 53).

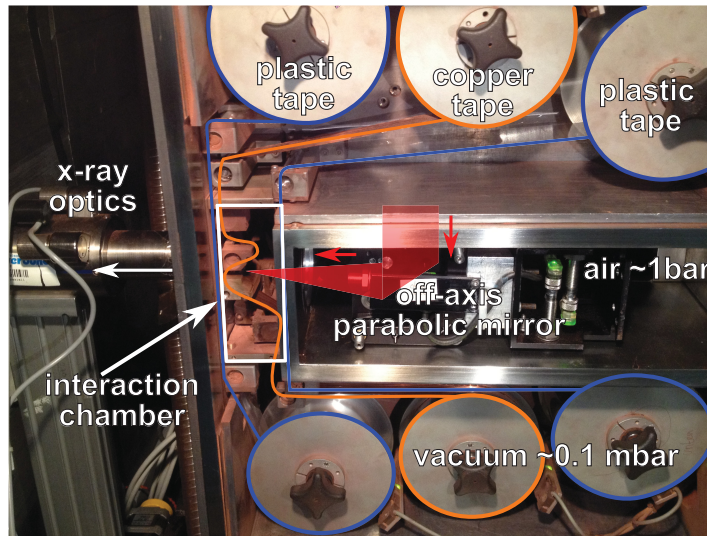
Die in diesem Experiment zur Verfügung stehende Femtosekunden-Röntgenquelle emittiert unter Verwendung des 0.8  $\mu\text{m}$  Titan:Saphir-Lasersystems und einer 20  $\mu\text{m}$  dicken Kupferfolie einen Cu  $K_\alpha$ -Photonenfluss von  $4 \times 10^{10}$  Photonen/s mit einer 8.04 keV Photonenenergie in den vollen  $4\pi$ -Raumwinkel. Die voranschreitende Entwicklung des 5  $\mu\text{m}$ -OPCPA-Lasersystems mit einer 1 kHz Repetitionsrate [272] kann zu einem Cu  $K_\alpha$ -Photonenfluss von bis zu  $10^{13}$  Photonen/s führen, welche Röntgenbeugungsexperimente mit einer noch nie da gewesen Sensitivität in einer substantiell kürzeren Messzeit ermöglicht [252]. Ein Teil des Raumwinkels ( $2 \times 10^{-3}\text{ sr}$ ) kann mit einer Röntgenoptik mit einer Reflektivität von 60% aufgefangen werden [273]. Nach der Transmission einer 300 mm optischen Wegstrecke in der Luft erreichen 70% der Photonen den Probenort, was in einem Photonfluss von  $4 \times 10^6$  Photonen/s resultiert [47].

### III.4 Aufbau zur Erzeugung und zur Abfrage mit Femtosekunden-Röntgenimpulsen

Der Abfrage-Strahlengang des Experiments lässt sich in drei Teilabschnitte unterteilen: (i) Die lasergetriebene Röntgenerzeugung, (ii) das Auffangen, Monochromatisieren und Fokussieren der charakteristischen Strahlung durch die Röntgenoptik sowie (iii) die Probenhalterung und Detektion außerhalb der Bleiabschirmung. Der in Abbildung III.4 dargestellte Aufbau wurde bereits in vorhergehenden Pulver-Diffraktionsexperimenten verwendet und ist im Detail in verschiedenen Publikationen ausführlich beschrieben worden [41, 43, 47, 48]. In dieser

Arbeit werden an diesem Aufbau einkristalline Proben untersucht, wodurch insbesondere die Probenhalterung sowie das Detektorsystem zur Identifikation und Messung einzelner Bragg-Reflexionen modifiziert werden mussten.

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung werden 4 mJ, d.h. 80 % der 800 nm Laserstrahlung, verwendet. Der Laserstrahl wird mit Hilfe eines Polarisations-drehendes-Periskops durch ein anti-reflexionsbeschichtetes Fenster in die Interaktionskammer der Röntgenquelle geleitet und trifft p-polarisiert auf die Kupferfolie. Der Strahl wird durch einen 50 mm großen  $90^\circ$  *off-axis* Parabolspiegel mit einer 100 mm Brennweite auf das 20  $\mu\text{m}$  dicke Kupferband fokussiert. Dieses führt zu einem optischen Fokusbereich (FWHM) von 3  $\mu\text{m}$  und einer zugehörigen Peakintensität von  $I_{\text{peak}} \approx 1.3 \times 10^{18} \text{ W / cm}^2$ . Unter Berücksichtigung des Einstrahlwinkels von  $\Gamma \approx 45^\circ$  ergibt sich aus dem einfallenden und von der Kupferfolie reflektierten Strahl eine stehende Welle mit einer elektrischen Feldamplitude von  $E_{\text{peak}} \approx 1.5 \times 10^3 \text{ V / nm}$  senkrecht zur Oberfläche. Wie im Kapitel III.3 beschrieben wurde, können die Elektronen bei dieser Feldstärke aus der Kupferfolie tunneln und treffen mit einer großen kinetischen Energie wieder auf diese auf. Bei der Rekombination der geschlagenen *K*-Löcher wird unter anderem die charakteristische Strahlung erzeugt und in den vollen Raumwinkel emittiert. Ein Bruchteil dieser Strahlung kann die Interaktionskammer in Vorwärtsrichtung durch einen mit Kaptonfolie (35  $\mu\text{m}$ ) verschlossenen Schlitz verlassen.



**Abbildung III.4:** Experimenteller Aufbau zur Erzeugung der Röntgenstrahlung: Der p-polarisierte 800 nm Laserstrahl (rot) wird durch einen  $90^\circ$  *off-axis* Parabolspiegel auf die Kupferfolie (orange Linie) innerhalb der Interaktionskammer fokussiert. Zwei Plastikfolien (blaue Linien) vor und hinter dem Kupferband dienen dazu das Eintrittsfenster bzw. den Austrittsschlitz vor Kupferstaubablagerungen zu schützen. Die Röntgenstrahlung tritt in Vorwärtsrichtung aus der Kammer aus, wobei ein Teil der Strahlung durch die Röntgenoptik aufgesammelt, monochromatisiert und auf die Probe fokussiert wird.

Kaptonfolie besitzt eine sehr gute Transparenz und hohe Resistenz gegenüber Röntgenstrahlung und dient zur Versiegelung des Austrittsschlitzes [48]. Im Inneren der Röntgenkam-

Laser:	
Repetitionsrate	1 kHz
Wellenlänge (Fundamentale)	800 nm
Impulsenergie ( $E_{800}$ )	5 mJ
Impulsdauer ( $\Delta t_{800}$ )	45 fs
Fokusbereich	2.6 $\mu\text{m}$
Peakintensität im Fokus	$1.3 \times 10^{18} \text{ W / cm}^2$
Röntgen (Kupfer $K_\alpha$ ):	
Photonenenergie	8.04 keV (Cu $K_{\alpha 1}$ & $K_{\alpha 2}$ )
Impulsdauer ( $\Delta t_{\text{xray}}$ )	$\lesssim 100 \text{ fs}$
Quellgröße	$10 \pm 2 \mu\text{m}$
Photonenfluss in $4\pi$	$\sim 4 \times 10^{10} \text{ Photonen / s}$
Photonenfluss auf Probe	$\sim 4 \times 10^6 \text{ Photonen / s}$
	$\sim 4 \times 10^3 \text{ Photonen / Schuss}$
Fokusgröße am Probenort ( $d_{\text{xray}}$ )	$\sim 100 - 150 \mu\text{m}$

**Tabelle III.2:** Übersicht der Eigenschaften der lasergetriebenen Femtosekunden-Röntgenquelle [47].

mer wird zur Vermeidung von nichtlinearen Effekten in der Luft ein geringerer Luftdruck (0.1 mBar) benötigt. Ein Plasma in der Luft würde vor dem Erreichen der maximalen Intensität im Fokus zur Reflexion des Laserstrahls an dem erzeugten Plasma führen.

Nach der Röntgenerzeugung wird die Kupferfolie durch das Plasma irreversibel beschädigt und muss für den darauffolgenden Laserpuls ausgetauscht werden. Die Kupferfolie ist daher als ein Band auf zwei Spulen aufgewickelt und wird für die 1 kHz Laser-Repetitionsrate mit einer ausreichend hohen Geschwindigkeit von  $100 \mu\text{m} / \text{ms}$  zwischen den beiden Spulen hin und her bewegt. Für eine unbenutzte Spur wird am Ende der Spule das Kupferband lateral zum Laserstrahl versetzt und die Abspulrichtung umgekehrt. Diese Methode gewährleistet einen kontinuierlichen Betrieb von  $> 12$  Stunden.

Das laserinduzierte, thermische Plasma führt zudem dazu, dass molekulare Cluster oder Fragmente aus der Kupferfolie herausgeschlagen werden. Diese verteilen sich innerhalb der Kammer und würden das Eintrittsfenster sowie die Kaptonfolie innerhalb weniger Minuten beschichten. Die Transparenz für die Röntgenstrahlung und insbesondere für die 800 nm Laserstrahlung würde hierdurch stark abnehmen. Um der Kontaminierung entgegenzuwirken, befindet sich vor und hinter dem Kupferband eine Plastikfolie. Diese werden ebenfalls auf Spulen kontinuierlich bewegt, um eine möglichst geringe Beeinträchtigung durch den Kupferstaub zu erreichen.

Im Anschluss an die Interaktionskammer wird ein geringer Raumwinkel durch die Röntgenoptik aufgefangen und ein Teil der emittierten Röntgenstrahlung auf die Probe fokussiert. In der gewählten Transmissionsgeometrie wird die erzeugte Röntgenstrahlung in der  $20 \mu\text{m}$  dicken Kupferfolie teilweise absorbiert. Trotz dieses Defizits der Transmissionsgeometrie wird

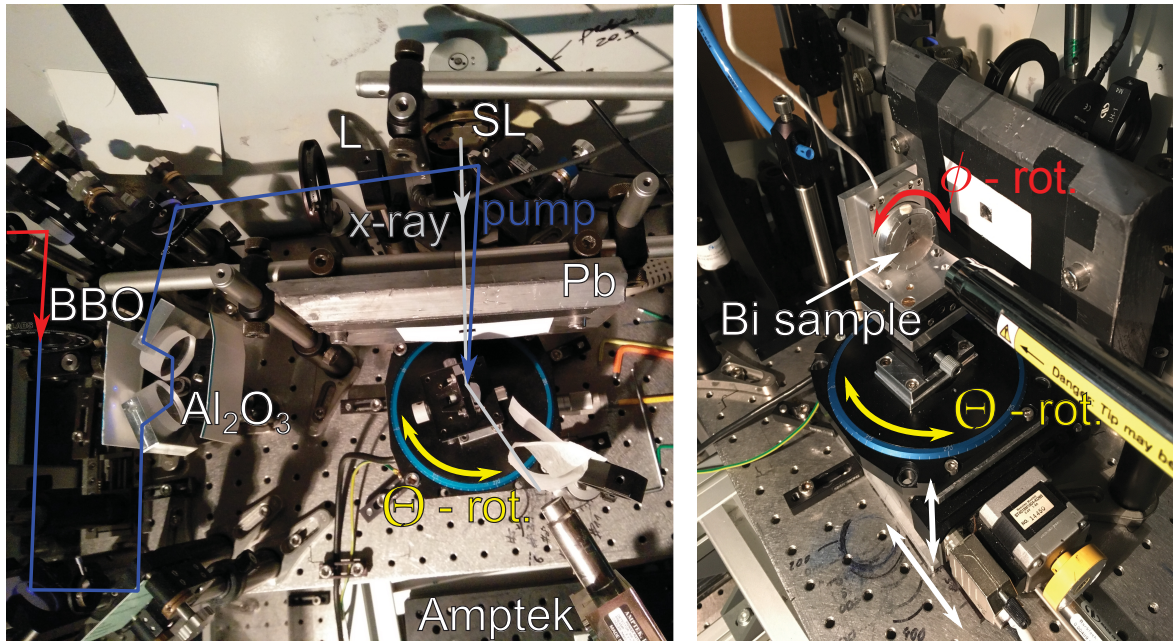
das Experiment in dieser Weise betrieben, um die exzellente Zeitauflösung des Experiments zu wahren. In Reflexionsgeometrie würde ein zusätzlicher temporaler *jitter* dadurch entstehen, dass die Kupferfolie bei einer Bewegung mechanischen Fluktuationen unterliegt wodurch eine Schwankung der optischen Weglänge hervorgerufen wird. Vorteilhaft dieser Transmissionsgeometrie ist zudem, dass der zeitliche Überlapp zwischen Anrege- und Abfrage-Impulsen sehr einfach zu bestimmen ist. Die 800 nm Laserstrahlung brennt ein Loch in die stationäre Kupferfolie und kann zum Teil durch die Röntgenoptik auf den Probenort fokussiert werden. Statt der Probe lässt sich hier ein nichtlinearer BBO-Kristall positionieren, sodass sich bei räumlicher Überlagerung von Anrege- und Abfrage-Impulsen der Zeitnullpunkt der Verzögerungszeit  $\tau_0$  zwischen den Lichtimpulsen durch eine rein optische Kreuzkorrelation bestimmen lässt.

Aus Strahlungsschutzgründen sind die Röntgenkammer und die Röntgenoptik zu allen Seiten hin durch eine 50 mm dicke Bleiwand abgeschirmt. Nur der fokussierte und monochromatische Röntgenstrahl kann aus der Kammer austreten. Für ultraschnelle Röntgenexperimente mit geringen Intensitätsänderungen ist es häufig zwingend notwendig, Röntgenoptiken zu verwenden. Dies erlaubt einen hohen Photonenfluss für eine ausreichend gute Statistik und eine homogene Anregung der Probe in einem kleinen Volumen. In einer Vergleichsstudie wurden verschiedene Röntgenoptiken in Bezug auf ihre Fokussierungseigenschaften untersucht [273]. Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Montel-Optik zeigt den besten Kompromiss und wird insbesondere aufgrund ihrer zeitlich geringen Impulsverbreiterung, des guten Unterdrückungsverhältnisses von Kupfer  $K_\beta / K_\alpha$  und der sehr hohen Photonenflussdichte für Cu  $K_\alpha$ -Photonen ausgewählt [274].

In dem verwendeten Aufbau wird eine Montel-Optik von Incoatec GmbH (Modell ELM 31) verwendet. Dieses besteht aus zwei senkrecht zueinander angeordneten elliptischen Spiegeln nach dem Kirkpatrick-Baez Schema [275]. Mit der Optik wird ein Raumwinkel der divergenten Röntgenquelle von  $(0.7^\circ)^2 \approx 2 \times 10^{-3} \text{sr}$  aufgefangen. Die Röntgenstrahlung wird dabei an den beiden elliptischen Spiegeln jeweils einfach reflektiert und zu einem 100 – 150  $\mu\text{m}$  großen Quadrat auf der Probe fokussiert. Mit dem 3-fachen Vergrößerungsverhältnis beträgt die Divergenz des Röntgenstrahls  $0.7^\circ \approx 12.2 \text{ mrad}$  und kann durch einen Metallschlitze außerhalb der Röntgenkammer in einer Dimension noch weiter verringert werden.

Die Spiegeloberfläche besteht aus einem Wolfram/Kohlenstoff Multilagenschichtsystem, an dem die gewünschte Cu  $K_\alpha$ -Röntgenstrahlung unter einem kleinen Bragg-Beugungswinkel von  $\Theta_{\text{optik}} \approx 1^\circ$  gebeugt wird. Hierdurch ist die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in das Schichtsystem sehr gering, sodass der Weglängenunterschied der verschiedenen Strahlengänge die ursprüngliche Röntgenimpulsdauer nur insignifikant verbreitert [273]. Die Schichtperiode beträgt 1.9 nm bis 3.2 nm und variiert entlang der Längsachse der Optik, um die Reflektivität zu maximieren. Für Cu  $K_\alpha$ -Röntgenstrahlung wird mittels dieser Spiegel eine Reflektivität von 60% erzielt. Andere Spektralkomponenten wie Bremsstrahlung oder insbesondere Cu  $K_\beta$ -Röntgenstrahlung werden dabei mit einem sehr guten Reflektivitätsverhältnis von Cu  $K_\beta$ /Cu  $K_\alpha \approx 0.0005$  unterdrückt, sodass verglichen zu alternativen Röntgenoptiken untergrundsfreie Messungen ermöglicht werden [276, 277].





**Abbildung III.5:** Goniometer zur Platzierung und Justage der Proben:  $\text{LiNbO}_3$  und Bismut. (Links) Übersicht des Strahlengangs der Anregungs-Impulse (blaue Linie) mit BBO, Saphir-Fensterpaar ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), fokussierende Linse (L) sowie Abfrage-Röntgenimpuls (graue Linie) mit Spalt zur Reduktion der Strahldivergenz (SL), ergänzende Blei-Abschirmung (Pb) und Amptek pin-Dioden-Detektor mit schützendem Diffusor für optisches Licht. (Rechts) Bismut-Probe auf Rotationstisch ( $\Theta_{\text{hkl}}$ ) inklusive Goniometerkopf (Kombination aus zwei Linear-Verschiebetischen und Rotationsmodul für  $\phi$ -Rotation um Flächennormale der Probenoberfläche) und Unterbau bestehend aus einem Hubtisch und einem Linear-Verschiebetisch.

Im letzten Bereich (iii) außerhalb der Bleiabschirmung befindet sich das Goniometer zur Positionierung der Probe und das Detektorsystem zur Messung des gebeugten Röntgenstrahls. Die Probe kann durch ein (x,y)-Verschiebetischsystem (Kombination aus Newport, Linear-Verschiebetisch UMR8.25 mit Conex-CC TRA25 sowie Owis, Höhen-Verschiebetisch HVM 60) relativ zum fixierten Röntgenstrahl verschoben werden. Auf diesem Unterbau befinden sich ein Rotationstisch (Physik Instrumente, M-660) für die  $\Theta_{\text{hkl}}$ -Rotation (gelbe Pfeile) und ein Rotationstisch (SmarAct, SR-2812-S) für die  $\phi$  Rotation (rote Pfeile). Zur Identifikation der Bragg-Reflexionen wird für einen konstanten Rotationswinkel  $\phi$  der Beugungswinkel  $\Theta_{\text{hkl}}$  mit sehr geringer Winkelgeschwindigkeit  $0.1^\circ/s$  variiert und mit dem großflächigen Röntgendetektor (Dectris, Pilatus 1M) aufgenommen. Mithilfe einer selbst entwickelten Software lassen sich die Orientierung des Kristalls oder die sichtbaren Bragg-Reflexionen zuordnen (siehe Abbildung V.7 auf S. 107).

Ist die gesuchte Bragg-Reflexion mit dem respektiven Bragg-Beugungswinkel identifiziert, so wird dieser mit einem spektral-auflösenden pin-Dioden-Röntgendetektor (Amptek, XR-100T-CdTe) vermessen. Unter Verwendung der Dectris Flächendetektors wird hierzu eine Metall-Lochblende mit einem Lochdurchmesser von 3 mm zwischen Kamera und Probe aufgestellt, sodass die Bragg-Reflexion innerhalb der Lochblende liegt. Der Flächendetektor wird

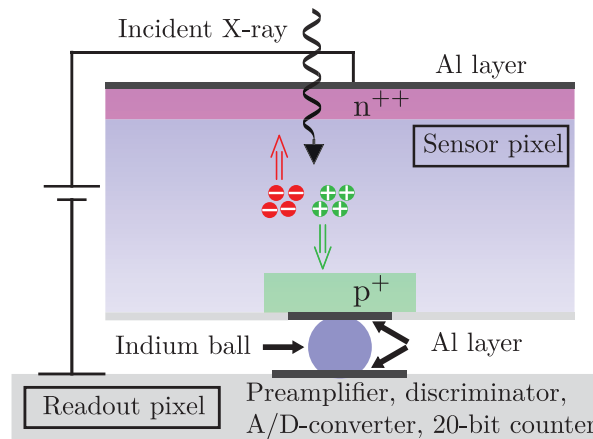
entfernt und mit dem pin-Dioden-Detektor ersetzt. Die Feinjustage der räumlichen Position des Dioden-Detektors erfolgt durch ein motorisiertes (x,y)-Verschiebetischsystem (Newport, NSA12 mit CONEX-PP Controller), sodass eine Bragg-Reflexion vollständig vom Detektor erfasst wird.

### III.5 Flächen- und Dioden-Röntgen-Detektoren

Für die zeitaufgelöste Röntgenbeugung ist die Gesamtzahl der gebeugten und detektierten Röntgenphotonen für das Signal-zu-Rausch-Verhältnis von entscheidender Relevanz. Die beiden verwendeten Detektoren verfügen über eine sehr gute Quanteneffizienz von fast 100% für die charakteristische Cu  $K_\alpha$ -Röntgenstrahlung.

In dem zuvor beschriebenen Aufbau wird ein großflächiger Röntgendetektor (Dectris, Pilatus 1M), basierend auf der direkten Messung der Röntgenphotonen, eingesetzt. Dieser wird vorrangig aufgrund der Größe der Detektorfläche und der sehr hohen Quanteneffizienz zur Messung transienter Beugungsringe in der Pulverröntgenbeugung genutzt. Für die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Experimente dient dieser überwiegend zur Identifikation von Einkristall Bragg-Reflexionen.

Die sensitive Fläche dieses Detektors ist  $169 \times 179 \text{ mm}^2$  groß und aus  $2 \times 5$  Modulen mit insgesamt  $981 \times 1043$  Pixeln zusammengesetzt. Die Detektion basiert auf der direkten Messung der Röntgenphotonen mit Hilfe einer Hybrid-Pixel-Technologie in jedem einzelnen Pixel. Ein Hybrid-Pixel besteht aus einer Kombination von Sensor- und Auslesepixel und besitzt eine Größe von  $172 \times 172 \mu\text{m}^2$  [278, 279]. Der Sensorpixel verfügt über eine  $320 \mu\text{m}$  dicke Siliziumschicht



**Abbildung III.6:** Reproduziert nach Referenz [280]. Dectris (Pilatus 1M) Hybrid-Pixel-Technologie.

zur Wechselwirkung mit den Röntgenphotonen. Das dabei entstehende primäre Photoelektron wandelt seine Energie in weitere Elektron-Loch-Paare um, sodass für Cu  $K_\alpha$ -Strahlung eine Quanteneffizienz von 97% erzielt wird. Die Anzahl der erzeugten Elektron-Loch-Paare ist proportional zur Energie des auftreffenden Photons. Die induzierte Ladung wird mit Hilfe einer

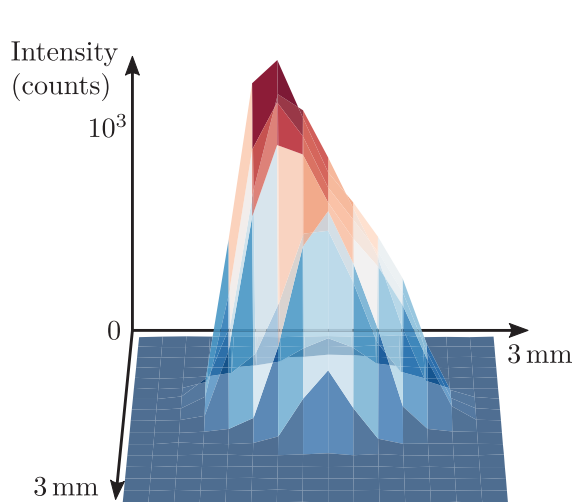
angelegten Spannung durch eine 18  $\mu\text{m}$  große Indium Kugel als Verbindung zum Auslesepixel geleitet. Im Auslesepixel wird der Strom verstärkt und sobald ein festgesetzter Schwellwert überschritten wird als Photonen-Ereignis gewertet. Die Photonen-Ereignisse werden gezählt und im Speicher des individuellen Auslesepixels mit einem hohen dynamischen Bereich von 20 Bit gespeichert [278, 279].

Im kontinuierlichen Betrieb erlaubt die Hybrid-Pixel-Technologie einen maximalen Photonenfluss von  $2 \times 10^6$  Photonen / s / Pixel. Die Aufnahmen der gesamten Detektorfläche lassen sich mit einer Wiederholrate von 30 Hz auslesen. Im getriggerten Modus können die Auslesepixel während einer Aufnahme durch ein elektrisches *gate* um den Zeitpunkt des Auftreffens der Röntgenimpulse aktiviert werden. Die kleinstmögliche Zeitspanne beträgt 1  $\mu\text{s}$  und erlaubt bei einer Repetitionsrate von 1 kHz das Rauschen durch kosmische Strahlung, um einen Faktor  $10^{-3}$  zu unterdrücken. Bei der Verwendung einer gepulsten Röntgenquelle im getriggerten Modus reduziert sich jedoch der maximal erlaubte Photonenfluss auf  $1 \times 10^3$  Photonen / s / Pixel [278, 279].

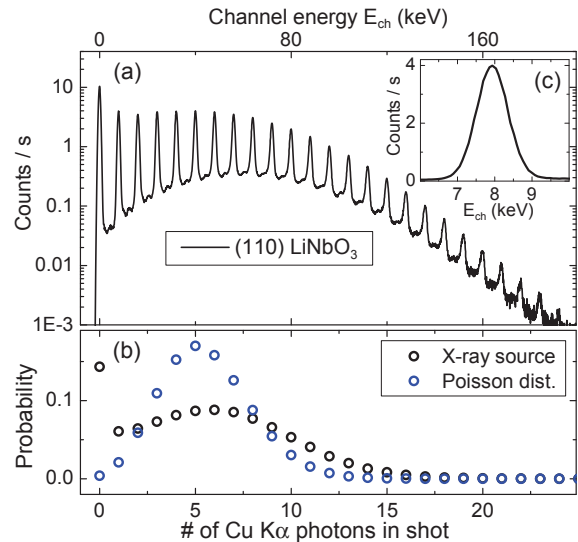
Der Vorteil der Hybrid-Pixel-Technologie im Vergleich zu integrierenden Detektoren besteht darin, dass die Elektron-Loch-Paare der Röntgenphotonen direkt gemessen werden. Bei der indirekten Messung werden Röntgenphotonen in einer Phosphor Szintillationsschicht absorbiert und durch spontane Emission in Photonen des sichtbaren Spektrums umgewandelt. Die Anzahl der sichtbaren Photonen ist dabei proportional zur Energie des eingefangenen Röntgenphotons. Ein Teil dieser Photonen wird durch eine Glasfasermatrix zu einer CCD-Kamera geleitet, mit der die Photonen im sichtbaren Spektralbereich detektiert werden. Im Vergleich zu dieser zweistufigen Detektion bietet die Hybrid-Pixel-Technologie den Vorteil, dass die direkte Detektion inhärent frei von Rauschen durch Dunkelströme und analogem Ausleserauschen ist. Durch die einstellbaren Schwellwerte für ein Photonen-Ereignis lassen sich zudem niederenergetische Photonen sehr gut diskriminieren. Unter Verwendung des getriggerten Modus erlaubt es der Detektor, sehr schwache Beugungsringe zu messen oder sehr schwache Reflexion bei der Einkristall-Röntgenbeugung zu identifizieren. Außerdem erfolgt kein virtuelles Verbreitern der gemessenen Intensität durch eine Glasfasermatrix, sodass benachbarte Pixel sehr große Intensitätsunterschiede aufweisen können [280].

Diese Eigenschaften machen den Detektor ideal zur Messung in Pulver-Röntgenbeugungsexperimenten. In der Einkristall-Röntgenbeugung tritt die gebeugte Intensität jedoch in einem sehr kleinen Raumwinkel auf dem Flächendetektor auf. Für Bragg-Reflexionen mit einem hohen Strukturfaktor kann daher der maximal erlaubte Photonenfluss für einen Pixel sehr leicht überschritten werden. Falls zwei Röntgenphotonen von der Probe gebeugt werden, die zeitgleich ( $< 1 \mu\text{s}$ ) denselben Pixel treffen, so wird das Photonen-Ereignis vollständig diskriminiert oder nur als ein Ein-Photon-Ereignis gezählt. Infolgedessen kann das detektierte Signal verfälscht werden, was zu einem Anstieg des Rauschens im Experiment führen kann. Der Dectris Flächendetektor ist somit aufgrund seiner großen Fläche für die Identifikation der Bragg-Reflexionen zwingend erforderlich, aber zur Messung der transienten Intensitätsänderung von Einkristall Bragg-Reflexionen nur für schwache Bragg-Reflexionen geeignet.

Aus diesem Grund wird für die Messung der transienten Intensitätsänderung einzelner Bragg-Reflexionen ein sehr kompakter und spektral-auflösender Cadmium Tellurite Dioden-Röntgendetektor (Amptek, XR-100T-CdTe mit DP5 Controller) verwendet [281–286]. Die Abbildung III.7 zeigt eine 3-dimensionale Repräsentation des (110) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  gemessen mit dem Dectris Röntgendetektor in einer typischen Distanz ( $d_0 \approx 85$  mm) zur Probe. Die Grundfläche entspricht der  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  großen aktiven Fläche des Amp-



**Abbildung III.7:** Dreidimensionale Repräsentation der (110) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$ , aufgenommen während eines  $\Theta_{\text{hkl}}$ -Scans mit dem Dectris Flächendetektor. Die Grundfläche  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  entspricht der Diodengröße des Amptek CdTe pin-Dioden-Detektors. Im typischen Abstand von Probe zum Detektor ist die Reflexgröße kleiner als die Detektorfläche der pin-Diode und wird vollständig von dieser erfasst.



**Abbildung III.8:** (a) Gemessenes Spektrum der (110) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  mit Hilfe des Amptek CdTe pin-Dioden-Detektors. (b) Histogramme des Photonenflusses der verwendeten Femtosekunden-Röntgenquelle (schwarze Kreise) im Vergleich zur Poisson-Photonenstatistik (blaue Kreise, Schrotrausch-Limit).

tek pin-Dioden-Detektors und ist deutlich größer als die Ausdehnung einer Einkristall-Reflexion [282, 283]. Die Messung der Röntgenstrahlung basiert ebenfalls auf der direkten Detektion, wobei eine 1 mm dicke CdTe-Schicht zur Wechselwirkung mit den Röntgenphotonen dient [281–283]. Zum Schutz der Diode vor Photonen im sichtbaren Spektralbereich dient ein 100  $\mu\text{m}$  dickes Beryllium-Fenster mit hoher Transmission für die  $\text{Cu } K_\alpha$ -Strahlung, sodass die Quanteneffizienz in diesem Energiebereich oberhalb von 99% liegt [286].

Die registrierte Photonenenergie eines Ereignisses ist proportional zur Anzahl der erzeugten Elektron-Loch-Paare. Da die Wiederholrate des Detektors bei 100 kHz ( $\sim 10 \mu\text{s}$ ) liegt, führt das gleichzeitige Eintreffen mehrerer  $\text{Cu } K_\alpha$ -Photonen eines Femtosekunden-Röntgenimpulses zu einer höheren detektierten Energie. Die gemessene Photonenenergie ist somit ein Vielfa-

ches der  $\text{Cu } K_\alpha$ -Strahlung (8.04 keV), wodurch sich die Anzahl  $N$  der absorbierten Photonen bestimmen lässt. Für die vorliegende Röntgenquelle und die verwendeten Einkristalle ist eine gebeugte Intensität von  $\sim 0.5 - 15$  Photonen / Schuss typisch.

Unter Annahme einer Poisson-verteilten Detektionswahrscheinlichkeit bei einem mittleren Photonenfluss von  $\bar{n} = 15$  Photonen / Schuss treten Photonen-Ereignisse mit  $N > 27$  mit einer Wahrscheinlichkeit unterhalb von 0.4% auf. Dies entspricht einer maximal messbaren Photonenenergie von  $27 \times 8.04 \text{ keV} \approx 216 \text{ keV}$ . Das Verstärkungsniveau (*gain*) des Controllers wird so gewählt, dass der Gesamtmessbereich  $0 - 220 \text{ keV}$  beträgt. Die Energieauflösung skaliert in Abhängigkeit des *gains* und beträgt in diesem Fall  $\sim 1.2 \text{ keV}$  (FWHM) [282–286].

Mit Hilfe der Ausgangsspannung (*digital pulse shaping amplifier output*) des Amptek Controllers wird eine trapezförmige Spannung mit einem  $3.2 \mu\text{s}$  breitem Plateau generiert. Die Höhe des Plateaus liegt im Bereich von  $0.1 - 1 \text{ V}$  und skaliert linear mit der detektierten Photonenenergie. Die Gesamtbreite des Trapezes beträgt  $\sim 10 \mu\text{s}$  und bestimmt die Wiederholrate des Detektors. Die Spannung des Plateaus kann synchronisiert mit der  $1 \text{ kHz}$  Repetitionsrate des Lasers mit einem hochauflösenden Digitizer (National Instruments, NI PCI-5122) aufgenommen werden.

In der Abbildung III.8(a) ist ein auf die Messdauer normiertes Spektrum der (110) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  eines gesamten Messtags mit einem mittleren Photonenfluss von  $\sim 4.7$  Photonen / Schuss dargestellt. Die Energie eines gemessenen Photons lässt sich anhand einer linearen Anpassungskurve aus der Ausgangsspannung des Dioden-Controllers bestimmen. In der Abbildung III.8(c) ist der Energiebereich um das Ein-Photon-Ereignis ( $\sim 8 \text{ keV}$ ) dargestellt. Die Breite der Peaks liegt für alle Photonen-Ereignisse innerhalb von  $1 - 2 \text{ keV}$  (FWHM). Entsprechend der Vielfachen der  $\text{Cu } K_\alpha$ -Photonen-Energie (0, 8, 16, ... keV) können somit die Ereignisse eindeutig der Messung von 0, 1, 2, ... Photonen zugeordnet werden. In der Abbildung III.8(b) wird die Abweichung der experimentellen Photonenverteilung (schwarze Kreise) von einer idealen Röntgenquelle (blaue Kreise, Poisson-Statistik) verdeutlicht. Die Ursache dieses Verhaltens und der Einfluss der Photonenstatistik der Femtosekunden-Röntgenquelle auf den erreichbaren experimentellen Fehler wird im Detail in Kapitel IV auf S. 59 erläutert.

## III.6 Räumliche & temporale Überlapp-Optimierung an Bismut

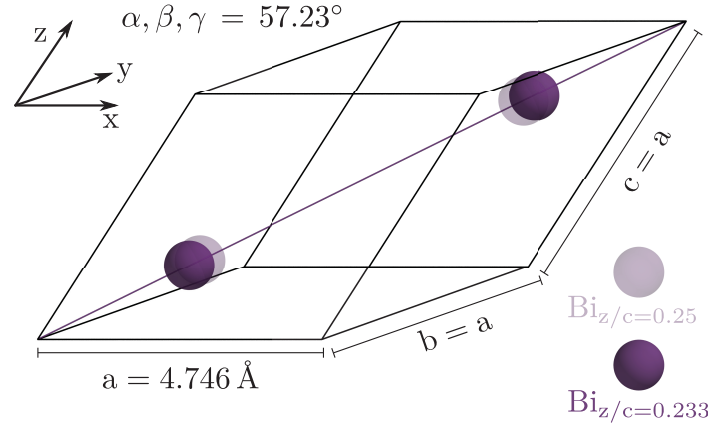
In erster Näherung lässt sich der räumliche Überlapp der optischen Anrege- und Röntgen-Abfrage-Impulse am Probenort durch eine Metall-Lochblende bestimmen, welche in das in Abbildung III.5 auf S. 49 gezeigte Goniometer gespannt wird. Die korrekte Bestimmung des zeitlichen Überlapps erfolgt anschließend durch eine Kreuz-Korrelation der zweiten Harmonischen der Anrege-Impulse (400 nm) mit dem stark abgeschwächten Laserstrahl zur Röntgenerzeugung (800 nm), der residual durch die Röntgenkammer und die Röntgenoptik transmittiert wird. Als nichtlineares optisches Medium wird in der Summen-Frequenz-Erzeugung (SFG) ein  $200 \mu\text{m}$  dicker BBO-Kristall mit Typ-I Phasenanpassung genutzt, der entsprechend

seiner Kristallachsen mit  $\Theta_{\text{BBO}} = 44.4^\circ$  und  $\phi_{\text{BBO}} = 0.0^\circ$  geschnitten wurde.

Die Kreuz-Korrelation der optischen Impulse erfolgt in Transmission, wobei die Laserstrahlen parallel zum Lot ( $\alpha_{\text{in}} = 0^\circ$ , bzw.  $\Theta_{\text{hkl}} = 90^\circ$ ) der Kristalloberfläche des BBO-Kristalls auftreffen. Die Bestimmung der transienten Intensitätsänderungen verschiedener Bragg-Reflexionen erfolgt dagegen in Reflexionsgeometrie, sodass das Goniometer mit dem  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall hinsichtlich der Bragg-Beugungsbedingung um bis zu  $70^\circ$  gedreht werden muss. Dies ist für den räumlichen Überlapp unvorteilhaft, da dieser nur dann erhalten bleibt, wenn die zum Beugungswinkel  $\Theta_{\text{hkl}}$  zugehörige Rotationsachse in der Oberfläche des  $\text{LiNbO}_3$ -Kristalls liegt. Zusätzlich ist aus vorhergehenden Experimenten bekannt, dass der Strahlengang des Röntgenlichts durch die Röntgenoptik nicht absolut identisch mit dem optischen Laserlicht übereinstimmt. Folglich kann dies zu Ungenauigkeiten in der Bestimmung des Zeitnullpunkts  $\tau_0$  der Anrege- und Röntgen-Impulse führen.

Aufgrund dieser beiden Aspekte wird eine tägliche Optimierungsroutine implementiert, die in Reflexionsgeometrie und unter Verwendung der Röntgenimpulse eine Überprüfung und Optimierung des temporalen und räumlichen Überlapps ermöglicht. Einen sehr guten Indikator bietet die Röntgenbeugung an einem 40 nm dünnen und epitaktisch auf einem (111) orientierten Silizium-Wafer gewachsenen Bismut-Einkristall, der für die folgenden Experimente von Dr. Klaus Sokolowski-Tinten und Prof. Dr. Michael Horn-von Hoegen zur Verfügung gestellt wurde [287]. Bismut ist ein Halbmetall, das bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck in der trigonalen Kristallstruktur mit der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  (No.166) kristallisiert [288, 289]. Die rhomboedrische Einheitszelle beinhaltet zwei Bismut-Atome und ist in Abbildung III.9 dargestellt. Die Parameter der Einheitszelle sind  $a = b = c = 4.7459$  und  $\alpha = \beta = \gamma = 57.237^\circ$ . Die beiden Bismut-Atome liegen auf der gestreckten Raumdiagonalen auf den Positionen  $z/c = 0.2335$  und  $z/c = 0.7665$ . Diese Struktur lässt sich als eine leicht verzerrte, flächenzentrierte, kubische Einheitszelle auffassen, in der die Atome (transparent dargestellte Bismut-Atome in Abbildung III.9) mit einer höheren Symmetrie auf den Positionen  $z/c = 0.25$  und  $z/c = 0.75$  lägen.

Für eine elektronische Interband-Anregung vom Valenz- ins Leitungsband ändert sich die elektronische Wellenfunktion, was durch die Kopplung von Struktur und elektronischer, bzw. phononischer Bandstruktur mit einer Änderung des Phonon-Potentials einhergeht. Die Verschiebung der Gleichgewichtspositionen der Atome erfolgt in Richtung von  $z/c = 0.25$ , was zu einer Struktur mit höherer Symmetrie führt. Diese ruckartige Verschiebung des Minimums der Potential-Energiefläche wird als *displacive excitation of coherent phonons* bezeichnet (Details in Kapitel II.3 auf S. 18) und führt zu einer impulsiven Anregung eines kohärenten optischen Phonon-Wellenpakets mit  $A_{1g}$  Symmetrie, was einer nahezu symmetrischen Oszillation der Bismut-Atome entlang der Raumdiagonalen entspricht [149, 157]. Diese starke, strukturelle und ultraschnelle Reaktion von Bismut auf eine elektronische Anregung wurde bereits sowohl in rein optischen Reflektivitätsänderungsexperimenten [150] als auch mit Hilfe von Röntgen- und Elektronen-Diffraktionsexperimenten näher untersucht [290]. Diese quasi-instantane Intensitätsänderung ist eine ideale Methode zur Optimierung des räumlichen Überlapps und zur



**Abbildung III.9:** Rhomboedrische Einheitszelle von kristallinem Bismut mit den Atomen auf der gestreckten Raumdiagonalen im unangeregten Zustand (opak) und mit einer Auslenkung der Atome entsprechend der  $A_{1g}$  Mode im angeregten Zustand (transparent).

Bestimmung des Verzögerungszeitnullpunktes  $\tau_0$ .

In der exakt kubischen Symmetrie ist unter anderem die Bragg-Reflexion mit den Millerschen Indizes  $(hkl=111)_R$  verboten [152], sodass es durch die Strukturfaktoränderung aufgrund der veränderten Gleichgewichtsposition der Bismut-Atome zu Intensitätsänderungen von bis zu  $\Delta I/I \approx 10 - 20\%$  kommen kann [36]. Voraussetzung hierfür ist, dass die Eindringtiefe der Abfrage-Röntgenimpulse an die der optischen Anregung angepasst ist, welche in diesem Spektralbereich nur wenige Nanometer beträgt [156]. Für  $\text{Cu } K_\alpha$ -Röntgenstrahlung beträgt die Absorptionslänge  $L_{\text{abs}} \approx 4.35 \mu\text{m}$  und verringert sich entsprechend des Beugungswinkels für die jeweilige Bragg-Reflexion um  $L_{\text{abs}} \cdot \sin(\Theta_{\text{hkl}})$  [291].

$(hkl)_R$	$(hkl)_H$	$2\Theta_{\text{hkl}}$	$d_{\text{hkl}}$	$F_{\text{hkl}}$	$\alpha_{\text{abs}}$	$\alpha_{\text{extinc}}$
$(000)_R$	$(000)_H$	—	—	$950.7 - i 109.1$	—	—
$(111)_R$	$(003)_H$	$22.47^\circ$	$3.938 \text{ \AA}$	$258.9 - i 32.4$	$0.84 \mu\text{m}$	$0.19 \mu\text{m}$
$(222)_R$	$(006)_H$	$45.86^\circ$	$1.977 \text{ \AA}$	$615.1 - i 89.8$	$1.66 \mu\text{m}$	$0.16 \mu\text{m}$

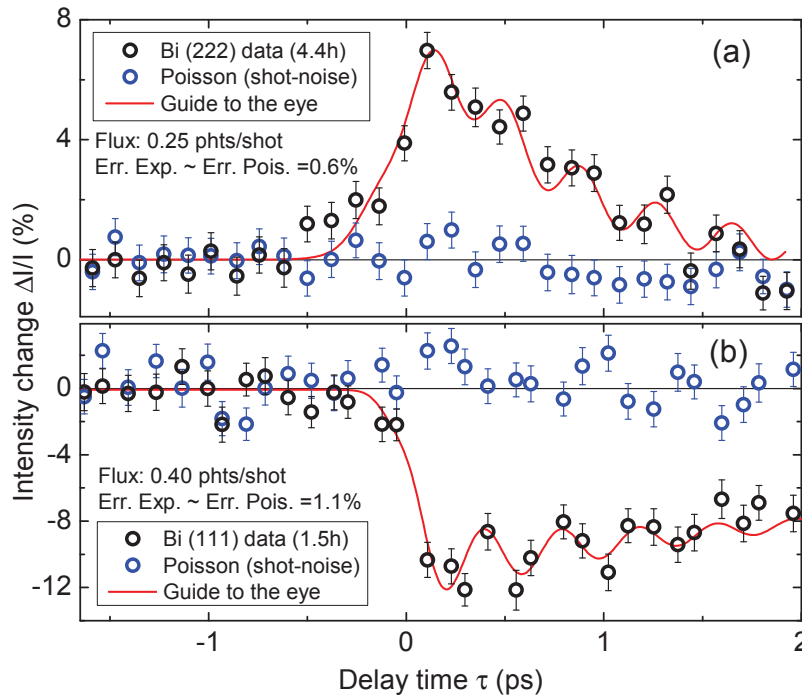
**Tabelle III.3:** Übersicht der Absorptions- ( $\alpha_{\text{abs}}$ ) und Extinktionslängen ( $\alpha_{\text{extinc}}$ ) in Bismut für  $\text{Cu } K_\alpha$ -Röntgenstrahlung mit den Strukturfaktoren  $F_{\text{hkl}}$  der Bragg-Reflexionen  $(003)_H$  und  $(006)_H$  der hexagonalen Struktur berechnet mit dem Darwin Formalismus aus Kapitel C auf S. 147 [168, 292].

Die Extinktionslängen dieser Bragg-Reflexionen für einen perfekten Bismut-Einkristall sind in Tabelle III.3 aufgelistet. Diese liegen zwar bis zu einer Größenordnung unterhalb der reinen Röntgen-Absorptionslänge, aber übersteigen weiterhin die optische Eindringtiefe um ein Vielfaches. Das Problem der unterschiedlich großen Anrege- und Abfrage-Volumina wur-



de von Johnson et al. [156] gelöst, indem der Röntgenimpuls unter streifenden Einfall von der Probenoberfläche gebeugt wurde [39]. Alternativ kann ein einige zehn Nanometer dicke Bismut-Einkristall epitaktisch auf einem (111) orientierten Silizium Wafer gewachsen werden [287]. Die Röntgenbeugung erfolgt nahezu nur an dem angeregten Volumen, wobei die unterschiedlichen Gitterkonstanten der beiden Materialien eine eindeutige Zuweisung der Bragg-Reflexionen von Bismut erlaubt [152].

Für die vorliegende Bismut-Schicht erfolgt die elektronische Anregung durch einen ultrakurzen zur Oberfläche p-polarisierten 400 nm Laserimpuls mit einer Energieflussdichte von  $1.2 \text{ mJ/cm}^2$ . Die Impulsenergie  $E_{400}$  wird entsprechend der ausgeleuchteten Fläche des jeweiligen Bragg-Beugungswinkels ( $2\Theta_{111} = 22.5^\circ$ , bzw.  $2\Theta_{222} = 45.9^\circ$ ) angepasst. Beispiele für die transiente Intensitätsänderung  $\Delta I/I$  der Röntgenbeugung der  $(222)_R$  (a) und  $(111)_R$  (b) Bragg-Reflexionen, gemessen an einem 40 nm dicken Bismut-Einkristall, sind in Abbildung III.10(a,b) als schwarze Kreise gezeigt. Zur Reduktion der Größe der Fehlerbalken wer-



**Abbildung III.10:** Transiente Intensitätsänderung  $\Delta I/I$  der Röntgenbeugung der  $(222)_R$  (a) und  $(111)_R$  (b) Bragg-Reflexionen (schwarze Kreise), gemessen an einem 40 nm dicken Bismut-Einkristall [157]. Die Nanoschicht wird durch einen 70 fs langen 400 nm Laserimpuls mit einer Energieflussdichte von  $\sim 1.2 \text{ mJ/cm}^2$  angeregt. Zum Abschätzen der Qualität der Messdaten kann die mittlere Fehlerbalkengröße der gemessenen (Err. Exp.) und simulierten Transienten (blaue Kreise, Poisson-Photonenstatistik, Err. Pois.) verglichen werden.

den die Daten benachbarter Verzögerungszeitpunkte bis zum Erreichen der  $\sim 100 \text{ fs}$  Zeitauf-  
 lösung kombiniert. Vor jeder Messung an  $\text{LiNbO}_3$  wird der räumliche Überlapp für einen  
 Verzögerungszeitpunkt  $\tau \approx +0.5 \text{ ps}$  (maximales Signal) innerhalb weniger Minuten optimiert.  
 Im Anschluss wird eine weitere Transiente gemessen, wodurch der Nullpunkt der Verzöge-



rungszeit  $\tau_0$  bestimmt werden konnte.

Des Weiteren ist zum Vergleich jeweils eine simulierte Transiente (blaue Kreise) mit gleicher Zeitauflösung, gleicher Gesamtphotonenzahl und gleichem mittleren Photonenfluss dargestellt, deren Fehlerbalkengröße nur durch das Schrotrauschen einer Poisson-Verteilung bestimmt ist. Der Vergleich der Transienten zeigt, dass die mittlere Fehlerbalkengröße der Simulation der Fehlerbalkengröße der experimentellen Daten entspricht. Die Fehlerbalkengröße ist somit durch das Schrotrauschen limitiert und ausschließlich durch die totale Anzahl der gemessenen Röntgenphotonen bestimmt. Für beide Bragg-Reflexionen liegt der gebeugte mittlere Photonenfluss unterhalb von  $< 1$  Photonen / Schuss. In diesem Fall dominiert das Schrotrauschen und sowohl zeitliche als auch räumliche Intensitätsfluktuation der Röntgenquelle sind von geringerer Relevanz.

In der Abbildung III.8(b) auf S. 52 konnte jedoch beobachtet werden, dass für einen Photonenfluss  $> 1$  Photonen / Schuss die experimentelle Photonenvverteilung eine signifikante Abweichung von einer idealen Röntgenquelle (Poisson-Statistik) aufweist. Eine detaillierte Analyse der Ursachen und der Photonenstatistik der Femtosekunden-Röntgenquelle sowie dessen Auswirkungen auf den erreichbaren experimentellen Fehler erfolgt im anschließenden Kapitel IV.



## IV Schrotrausch-Limit des Femtosekunden-Röntgenbeugungsexperiments

Die Funktionsweise der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Femtosekunden-Röntgenquelle wurde im Detail bereits im Kapitel III.4 beschrieben. Zudem ist dem Kapitel III.1 zu entnehmen, dass die Erzeugung von Röntgenstrahlung getrieben durch einen ultrakurzen Laserimpuls ein hochgradig nichtlineares Phänomen ist. Bereits sehr kleine Abweichungen verschiedener Parameter aus ihrem Optimum führen zu Schwankungen der Anzahl der in der  $K$ -Schale der Kupferatome erzeugten Löcher, der sogenannten „ $K$ -Löcher“, und folglich zu Fluktuationen des auf die Probe auftreffenden Photonenflusses. Im Folgenden wird gezeigt, dass es ohne den Einsatz geeigneter Normierungsmethoden mit einer solchen Röntgenquelle nahezu unmöglich wäre, Änderungen der gebeugten Intensität  $\Delta I/I_0 = (I - I_0)/I_0$  in der Größenordnung von  $\approx 10^{-3}$  innerhalb akzeptabler Zeit zu messen, wie sie unter anderem als Folge einer Umverteilung der Ladungsdichte innerhalb der Einheitszelle auftreten können [43, 44].

Das fundamentale Limit bei der Bestimmung solch kleiner Intensitätsänderungen ist durch die Statistik der Photonenzählung gegeben. Zusätzliche zeitliche Schwankungen des Photonenflusses beeinträchtigen das erreichbare Signal-zu-Rausch-Verhältnis (*signal-to-noise ratio* - SNR). Daher werden im Folgenden das Ausmaß und die Ursachen dieser Fluktuationen untersucht, um Möglichkeiten zur Verbesserung des experimentellen Aufbaus herauszuarbeiten. Die Transienten verschiedener Bragg-Reflexionen von Bismut- und  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristallen bieten aufgrund ihres individuellen Strukturfaktors eine Selektion von verschieden starken mittleren Photonenflüssen auf dem verwendeten Detektor. In guter Näherung kann hierbei angenommen werden, dass die Röntgenquelle in allen Experimenten einen vergleichbaren Photonenfluss am Probenort liefert. Durch die Verwendung des spektral-auflösenden Amptek CdTe pin-Dioden-Detektors, welcher eine Ausleserate schneller als die Repetitionsrate des antreibenden Lasersystems aufweist (Kapitel III.5 auf S. 50), lassen sich Photonenverteilungen mit einem mittleren Photonenfluss oberhalb von  $> 1$  Photonen/Schuss aufnehmen. Die Analyse der Schuss-zu-Schuss-basierten Photonenzählung liefert hierbei Indizien über den Charakter der Femtosekunden-Röntgenquelle und über die Signifikanz der beobachteten Intensitätsschwankungen.

Für die Unterdrückung des Einflusses der Photonenflussschwankungen in Anrege-Abfrage-Messungen werden im folgenden Kapitel verschiedene Methoden zur Normierung vorgestellt und auf ihre Tauglichkeit geprüft. Als Folge wird für die in Kapitel V durchgeführten Experimente die Methode des „mechanischen Choppens“ gewählt, die sich auch bereits in rein

optischen Experimenten bewährt hat. Diese Variante nutzt die hohe Repetitionsrate des vorliegenden Systems (Lasersystem und Detektor), wobei die Anrege-Lichtimpulse durch eine motorisiert-rotierende Blende, d.h. einem Chopper, periodisch blockiert werden. Die Evaluation der Transienten dieses Normierungskonzepts zeigt eine erfolgreiche Unterdrückung der Intensitätsschwankungen der Röntgenquelle. Das Rauschen dieser Röntgenquelle wird nicht durch Schuss-zu-Schuss-basierte Fluktuationen dominiert. Selbst bei einem hohen mittleren Photonenfluss treten kaum Abweichungen vom bestmöglichen Ergebnis einer Lichtquelle mit konstanter Intensität auf. Im Bereich des zur Verfügung stehenden Photonenflusses erfolgen die Messungen der Transienten somit nahezu am Schrotrauschen, das der Poisson-Statistik folgt.

## IV.1 Ideale Poisson- und chaotische Lichtquelle

Eine ideale Lichtquelle mit konstanter Intensität zeichnet sich durch einen konstanten mittleren Photonenfluss  $\bar{n}$  aus. Ein Beispiel hierfür ist das kohärente Licht eines monochromatischen Lasers [293, 294]. Für diesen Fall ist die Detektion einzelner Photonen eines Röntgenimpulses, sprich die Anzahl der Photonen in jedem Ereignis  $k$ , ausschließlich durch das intrinsische Schrotrauschen der Lichtquelle bestimmt. Eine Messung mit 100% Quanteneffizienz und einem rausch-freien Detektor ergibt nach einer ausreichend hohen Gesamtzahl von Ereignissen eine Photonen-Wahrscheinlichkeitsverteilung, die der Poisson-Verteilungsfunktion  $P_{\bar{n}}^{\text{pois.}}(k)$  folgt [295]:

$$P_{\bar{n}}^{\text{pois.}}(k) = \frac{\bar{n}^k}{k!} \exp(-\bar{n}) \quad (\text{IV.1})$$

Diese Lichtquelle besitzt nur das intrinsische „weiße Rauschen“ dieser Statistik und der statistische Beitrag zum Fehler einer Messung, d.h. die Standardabweichung  $\Delta n$ , ist ausschließlich durch die totale Anzahl der gebeugten und gemessenen Photonen bestimmt:

$$(\Delta n)_{\text{pois.}}^2 = \bar{n} \quad (\text{IV.2})$$

Zusätzliche zeitliche Schwankungen des Photonenflusses der Röntgenquelle entstehen durch verschiedenste Einflüsse im nichtlinearen Röntgen-Erzeugungsprozess. Das intrinsische „weiße Rauschen“ wird hierbei durch ein frequenzabhängiges „farbiges Rauschen“ überlagert. Ein Beispiel für eine Lichtquelle mit einem variierenden mittleren Photonenfluss und einer frequenzunabhängigen Abstrahlung bietet eine thermische oder „chaotische“ Lichtquelle. Die Photonen-Statistik dieser inkohärenten Lichtquelle folgt der Bose-Statistik, die durch die exponentiell abfallende „geometrische Verteilungsfunktion“ beschrieben wird [295, 296]:

$$P_{\bar{n}}^{\text{chao.}}(k) = \frac{\bar{n}^k}{(1 + \bar{n})^{(1+k)}} \quad (\text{IV.3})$$

Eine solche Verteilung resultiert aus einem einfachen Modell, welches im Detail im Buch „The Quantum Theory of Light“ [297] beschrieben ist und diesem entnommen wurde. Das Modell behandelt eine dominant kollisions-verbreiterte Lichtquelle, in der die beteiligten Atome identisch sind und jeweils ein elektrisches Feld mit gleichgroßer Amplitude  $E_0$ , gleicher Polarisation und gleicher Frequenz  $\omega_0$  abstrahlen. Die Wechselwirkung der Atome untereinander erfolgt durch eine elastische Kollision, die zu einem zufälligen Phasensprung des mit konstanter Amplitude abgestrahlten elektrischen Feldes führt. Das resultierende elektrische Feld  $E(t)$  ist durch die Superposition der elektrischen Felder der einzelnen Atome  $E_i(t)$  gegeben. Die Amplitude  $a(t)$  und die Phase  $\varphi(t)$  resultieren aus der Addition der Einheitsvektoren der einzelnen Phasen („random walk“). Die Schwankungen der Amplitude sind proportional zu:

$$E(t) = E_1(t) + E_2(t) + \dots + E_N(t) \quad (\text{IV.4})$$

$$\text{mit : } E_i(t) = E_0 \exp \{-i\omega_0 t + i\phi(t)\} \quad (\text{IV.5})$$

$$= E_0 \exp \{-i\omega_0 t\} a(t) \exp \{-i\varphi(t)\} \quad (\text{IV.6})$$

Wird unter der Annahme plan-paralleler Wellenfronten die Intensität einer Periode der Einhüllenden gemittelt, ergibt sich eine zeitlich stark fluktuierende Intensität  $\bar{I}(t)$  mit  $t \gg \tau_c$  und  $\tau_c \gg \omega_0^{-1}$ , die quadratisch zur Amplitude  $a(t)$  der aufsummierten Phasenvektoren ist.

$$\bar{I}(t) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c |E(t)|^2 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c E_0^2 a(t)^2 \quad (\text{IV.7})$$

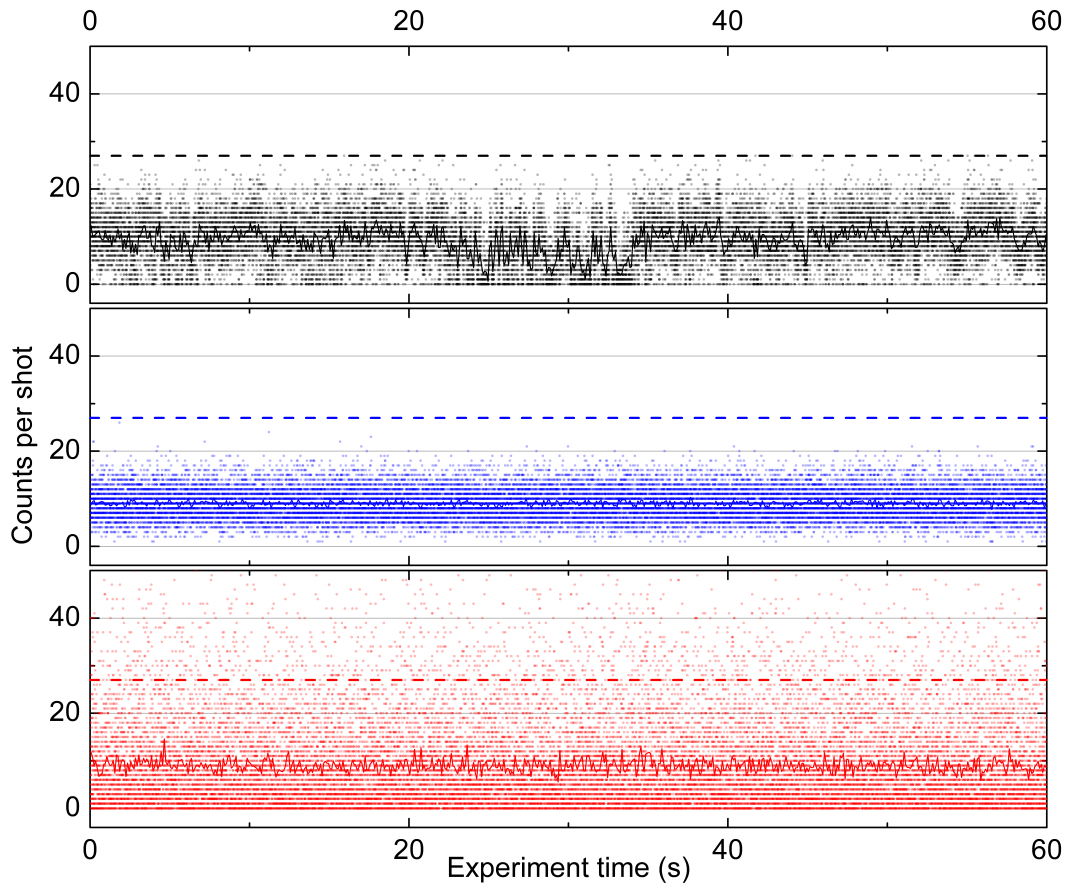
Die mittlere Zeitspanne zwischen den Kollisionen ist durch die Kohärenzzeit  $\tau_c$  gegeben. Durch die Phasensprünge beinhaltet das Frequenzspektrum neben  $\omega_0$  noch weitere Frequenzkomponenten. Das sonst infinitesimal schmale Spektrum ist homogen verbreitert und besitzt ein Lorentzprofil mit der Linienbreite  $\gamma_{\text{coll.}} = \tau_c^{-1}$ . Augenscheinlich unterliegt eine solche Lichtquelle zusätzlichen Intensitätsschwankungen in Ergänzung zum Schrotrauschen der Poisson-Statistik. Infolgedessen vergrößert sich die erzielbare Standardabweichung  $\Delta n$  und enthält einen Summanden, der linear proportional zum mittleren Photonenfluss  $\bar{n}$  ist:

$$(\Delta n)_{\text{chao.}}^2 = \bar{n}^2 + (\Delta n)_{\text{pois.}}^2 = \bar{n}^2 + \bar{n} \quad (\text{IV.8})$$

Ein 60 Sekunden langer Ausschnitt einer Schuss-zu-Schuss-Messung der (116) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  im unangeregten Zustand ist durch schwarze Punkte in Abbildung IV.1(a) dargestellt. Zum Vergleich wird in Abbildung IV.1(b,c) der zeitliche Verlauf des Photonenflusses einer rein Poisson- (blaue Punkte) und einer rein chaotischen Lichtquelle (rote Punkte) gezeigt.

Der mittlere Photonenfluss beträgt in allen drei Fällen  $\bar{n} \approx 9.3$  Photonen / Schuss. Das maximal nachweisbare Photonen-Ereignis des verwendeten pin-Dioden-Detektors ist bezüglich des gewählten Verstärkungsniveaus auf  $N = 27$  Photonen beschränkt (Kapitel III.5 auf S. 50) und wird durch eine gestrichelte, horizontale Linie markiert.

Die Erzeugung der ganzzahligen, nichtnegativen Einzelereignisse ( $N$ ) entsprechend ihrer Ver-



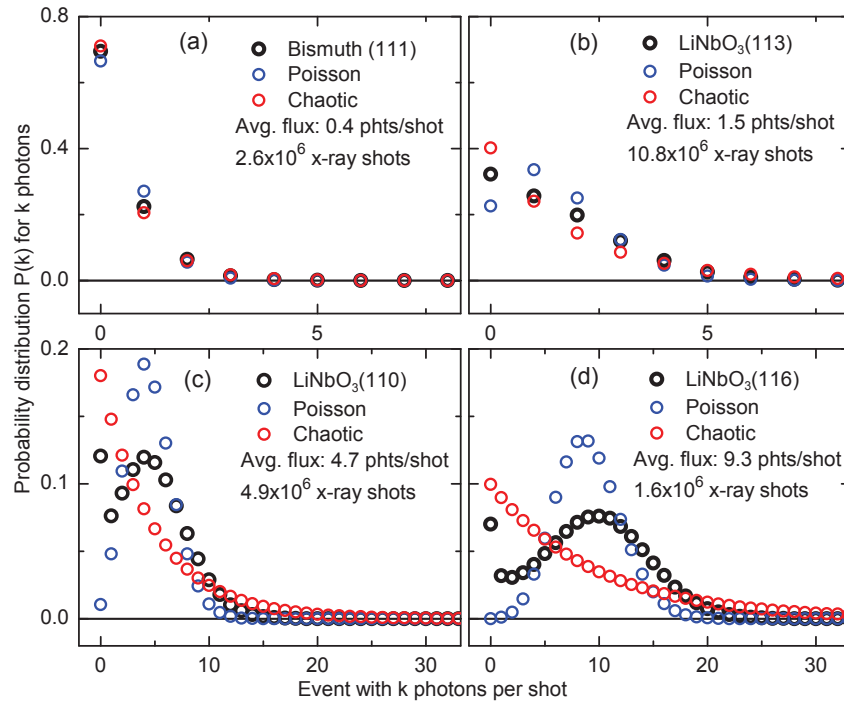
**Abbildung IV.1:** (a) Zeitlicher Verlauf der Photonenflussschwankung der (116) Bragg-Reflexion gemessen an einem unangeregten  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall über einen 60 s Zeitraum (schwarz). (b,c) Zeitliche Verhalten des Photonенflusses zufällig verteilter, ganzzahliger Einzelereignisse einer idealen Poisson- (blau, Gleichung IV.1) und einer rein chaotischen Lichtquelle (rot, Gleichung IV.3). Der Photonenfluss beträgt in allen drei Fällen im Mittel  $\bar{n} \approx 9.3$  Photonen / Schuss. Das zeitliche Mittel benachbarter Werte von 100 ms wird durch die jeweilige durchgezogene Linie illustriert. Das maximal nachweisbare Photonen-Ereignis (27 Photonen) des verwendeten pin-Dioden-Detektors wird durch die gestrichelten Linien illustriert.

teilungsfunktion aus Gleichung IV.1, bzw. aus Gleichung IV.3, erfolgt rein zufällig. Die erkennbaren Photonenflussschwankungen der Schuss-zu-Schuss-basierten Simulation entsprechen demnach einem „weißen Rauschen“. Die durchgezogene Linie zeigt ein zeitliches Mittel über 50 benachbarte Punkte, sprich eine Mittelung über 100 ms. Wird die reale Röntgenquelle betrachtet, so werden zusätzlich langsame und sehr starke Photonenflussschwankungen nicht periodischer Natur erkennbar. Diese deuten auf die Präsenz eines „farbigen Rauschens“ hin. Selbst unter Vernachlässigung der „langsamen“ Schwankungen wird eine Abweichung von einer idealen Lichtquelle ersichtlich. Im Vergleich zur Poisson-Lichtquelle zeigt der Photonenfluss der realen Röntgenquelle folgende Charakteristika einer chaotischen Lichtquelle: Die Photonenverteilung ist signifikant breiter gestreut, wobei Null-Photon-Ereignisse dominieren. Ereignisse mit einer Photonenzahl oberhalb des mittleren Flusses, und oberhalb des Detektionslimits der Simulation, treten häufiger auf.

Ohne eine angemessene Normierungsmethode zur Minderung der Auswirkungen dieser Photonenflussschwankungen würde sich das SNR der gemessenen Transienten erheblich verschlechtern. Beispielhaft wird in Kapitel IV.5 auf S. 82 eine Auswertung von experimentellen Daten mit und ohne Normierungskonzept gegenübergestellt. Ohne Normierungskonzept vergrößert sich die mittlere Fehlerbalkengröße um etwa eine Größenordnung. Das beobachtbare Signal ist aufgrund des schlechten SNR nur kaum vom Rauschen zu unterscheiden. Für ein äquivalentes Messergebnis müsste die Messdauer auf das  $\sim 100$ -Fache der ursprünglich verwendeten Zeit erhöht werden.

## IV.2 Experimentelle Photonen-Verteilungsfunktionen

Um das Ausmaß der Schwankungen des Photonenflusses einer Femtosekunden-Röntgenquelle abzuschätzen, bieten sich Histogramme des experimentell bestimmten Flusses verschiedener Bragg-Reflexionen an. Diese spiegeln die Wahrscheinlichkeit  $P$  zur Detektion eines Ereignisses mit  $k$  Photonen wider. In Abbildung IV.2(a-d) werden vier Histogramme gezeigt, die sich



**Abbildung IV.2:** Experimentelle Photonen-Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktionen verschieden starker Bragg-Reflexionen (schwarze Kreise) gemessen mit einem Amptek CdTe pin-Dioden-Detektor an Proben im unangeregten Zustand im Vergleich zu einer idealen Poisson- (blaue Kreise) und chaotischen Lichtquelle (rote Kreise) mit identischem mittlerem Photonenfluss [49]. Der durchschnittliche Photonenfluss und die Anzahl der Röntgenimpulse jedes Histogramms sind in der Legende angegeben. Je höher der mittlere Photonenfluss der Femtosekunden-Röntgenquelle, desto stärker sind die Abweichung von der idealen Lichtquelle.

im mittleren Photonenflusses pro Röntgenimpuls unterscheiden. Bei einem konstanten auf

die Probe einfallenden Photonenfluss wird diese Variation erreicht, indem Bragg-Reflexionen mit unterschiedlich großem Strukturfaktor genutzt werden. Der gemessene durchschnittliche Photonenfluss zusammen mit der Anzahl der verwendeten Röntgenimpulse ist der Legende des jeweiligen Histogramms zu entnehmen. Für einen Vergleich mit den zuvor beschriebenen Lichtquellen (Kapitel IV.1) werden die Verteilungsfunktionen der idealen Poisson- (blaue Kreise, Gleichungen IV.1) und der chaotischen Lichtquelle (rote Kreise, Gleichungen IV.3) abgebildet. Der mittlere Photonenfluss der theoretischen Verteilungsfunktionen des jeweiligen Beispiels ist dabei identisch mit den experimentellen Daten eines Histogramms.

Die Abbildung IV.2(a) zeigt ein Histogramm mit einem niedrigen mittleren Photonenfluss von  $\bar{n}_{\text{Bismut}}^{(111)} \approx 0.4 \text{ Photonen / Schuss}$ . Das Histogramm wird aus der Referenzmessung der (111) Bragg-Reflexion des epitaktisch gewachsenen Bismut-Einkristalls erstellt (Kapitel III.6 auf S. 53). Das Histogramm dieser experimentellen Daten zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Poisson-artigen Verteilungsfunktion der idealen Lichtquelle. Mit demselben mittleren Photonenfluss ist die Abweichung der chaotischen Verteilungsfunktion nur marginal. Für dieses Beispiel mit einem mittleren Photonenfluss unterhalb von  $\bar{n} < 0.5 \text{ Photonen / Schuss}$  ist die Breite, d.h. die Varianz der beiden theoretischen Verteilungsfunktionen, vergleichbar groß. Für die chaotische Verteilungsfunktion trägt der quadratische Term der Standardabweichung ( $\bar{n}^2$  in Gleichung IV.8) nur zu einem vernachlässigbaren Teil bei. In diesem Regime mit einem geringen mittleren Photonenfluss ist die Varianz der drei Verteilungen nahezu gleich, sodass der Fehler einer Messung durch das intrinsische Schrotrauschen der Lichtquelle dominiert wird. Zusätzliche Schwankungen des Photonenflusses, z.B. aufgrund der Realisierung des experimentellen Aufbaus zur Röntgenerzeugung, gehen infolgedessen im Schrotrauschen der Poisson-Statistik unter.

Die Abbildungen IV.2(b-d) zeigen Histogramme für einen mittleren Photonenfluss oberhalb von  $\bar{n} > 0.5 \text{ Photonen / Schuss}$ . Zum Erstellen der Histogramme werden die experimentellen Daten der (113), (110) und (116) Bragg-Reflexionen, gemessen an einem  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristall, genutzt. Die dazugehörigen, theoretischen Verteilungsfunktionen zeigen untereinander, und im Vergleich zu den Histogrammen der realen Röntgenquelle, eine mit dem Photonenfluss anwachsende Abweichung auf. Diese Abweichung von der idealen Lichtquelle mit einer Poisson-Verteilungsfunktion hat sich bereits in Kapitel IV.1 auf S. 60 angedeutet. Hier wurde der zeitliche Verlauf des Photonenflusses für den mittleren Photonenfluss von  $\bar{n} \approx 9.3 \text{ Photonen / Schuss}$  untersucht. Die reale Femtosekunden-Röntgenquelle weist abweichend von der Poisson-Verteilung ebenfalls partiell die Charakteristika einer chaotischen Lichtquelle auf. So zeigen die erstellten Histogramme in den Abbildungen IV.2(b-d) ein klar definiertes Maximum oberhalb von Photonen-Ereignissen mit  $k \geq 0$ , was für die Poisson-Statistik mit  $\bar{n} > 1.0 \text{ Photonen / Schuss}$  charakteristisch ist. Zudem ist in den drei Histogrammen zu erkennen, dass im Vergleich zur reinen Poisson-Statistik die Null-Photon-Ereignisse am häufigsten auftreten. Zusätzlich weisen die gemessenen Verteilungen eine deutlich breitere Streuung um den Erwartungswert  $\bar{n}$  auf. Für die Erstellung der Histogramme wird eine ausreichend große Stichprobe benötigt und liegt in allen Beispielen oberhalb



von  $10^6$  Röntgenimpulsen. Die Standardabweichung eines einzelnen Messpunktes ist demnach viel kleiner als der dargestellte Kreis ( $\leq 0.001$ ).

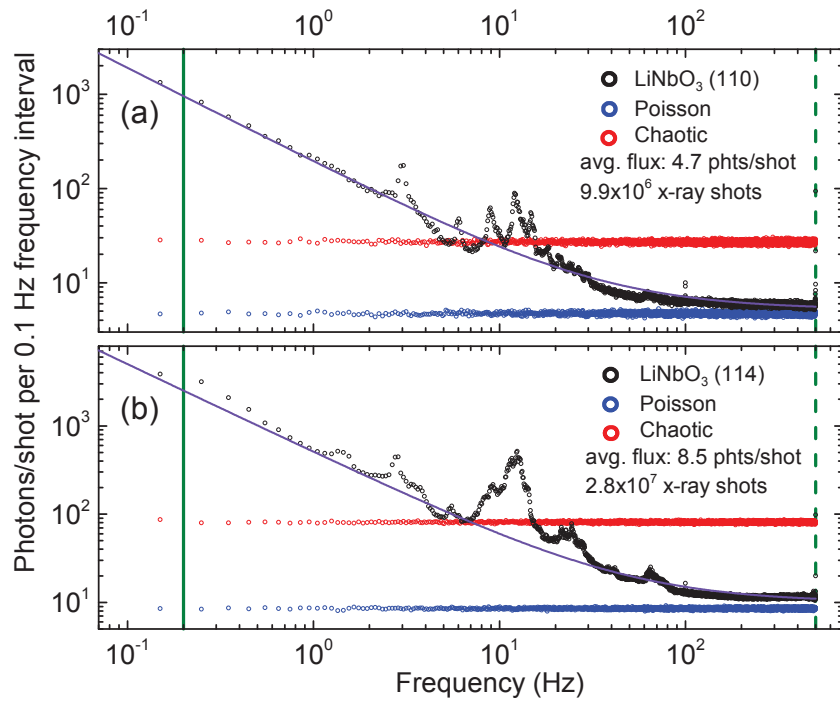
Für jedes Histogramm einer Bragg-Reflexion werden die Messdaten von mehreren Stunden verwendet. Damit das Ergebnis in dieser Auswertung keiner Verfälschung z.B. durch das Pausieren der Röntgenquelle bei einem Spurwechsel unterliegt, werden alle Messpunkte (Akquisitionszeit von 5 s) mit einem Photonenfluss unterhalb von 1% des mittleren Flusses entfernt. Dennoch kommt es zu einer signifikanten Abweichung der Detektionswahrscheinlichkeit für Null-Photon-Ereignisse und zu einer erhöhten Streuung, wobei Photonen-Ereignisse über dem durchschnittlichen Photonenfluss häufiger auftreten.

## IV.3 Photonenflussschwankungen und Ursachen

Zum Auffinden einer geeigneten Normierungsmethode ist es sinnvoll, das Frequenzspektrum des Rauschens der Femtosekunden-Röntgenquelle zu charakterisieren. Dieses wird unter Verwendung der Diskrete Fourier-Transformation und der „*fast fourier transform*“ (FFT) anhand des sequentiell gemessenen Photonenflusses der (110) und der (114) Bragg-Reflexionen von  $\text{LiNbO}_3$  berechnet.

Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit werden benachbarte Frequenzkomponenten vom Betragsquadrat der FFT arithmetisch gemittelt ( $|\text{FFT}|^2$ ). In der Abbildung IV.1 werden diese als schwarze Kreise dargestellt und spiegeln den Photonenfluss pro Röntgenimpuls in einem 0.1 Hz Frequenzintervall wider. Das Frequenzspektrum des Photonenflusses ist in beiden Beispielen sehr ähnlich. Für hohe Frequenzen  $> 200$  Hz entspricht das Frequenzspektrum einer flachen Verteilung, vergleichbar mit dem intrinsischen „weißen Rauschen“ der Poisson-Statistik. Je kleiner die Frequenzen sind desto stärker ist die Abweichung von  $|\text{FFT}|^2$  von der Poisson-Verteilung und umso größer sind die Schwankungen des Photonenflusses. In beiden Fällen erfolgt der Übergang zwischen kurz- und langzeitigen Schwankungen des Photonenflusses kontinuierlich. Zwischen 0.1 und 100 Hz ist ein Abfall über zwei Größenordnungen festzustellen, wobei die Stärke der Photonenflussschwankung nahezu mit  $\sim 1 / \text{Frequenz}$  skaliert. Für das jeweilige Beispiel sind zum Vergleich zwei Funktionsgraphen mit dieser Abhängigkeit dargestellt, welche für eine Lichtquelle mit pinkem Rauschen charakteristisch ist. Im Frequenzbereich zwischen 1 und 30 Hz wird diese Abhängigkeit durch einige charakteristische Linien überlagert, die auf periodische Schwankungen des Photonenflusses hindeuten.

Für die Charakterisierung der Photonenflussschwankungen werden die Frequenzkomponenten im Folgenden, anhand ihrer Frequenz relativ zur typischen Integrationszeit ( $t_{\text{int}} = 5$  s) eines Messpunktes (Anrege-Abfrage-Verzögerungszeit), in zwei Zeitskalen eingeteilt. Zu den Ursachen von langsamen Drifts ( $t > t_{\text{int}}$ ), auf der Zeitskala von Minuten bis hin zu Stunden, gehören insbesondere Änderungen der Peakintensität im Fokus aufgrund der Laserparameter (z.B. die Energie, die Dauer sowie das Strahlprofil des Lasers), die einen starken Einfluss auf den laserinduzierten, nichtlinearen Röntgen-Erzeugungsprozess haben. Eine zusätzliche Be-



**Abbildung IV.3:** Frequenzspektrum der Schwankungen des gebeugten Photonenflusses einer realen Femtosekunden-Röntgenquelle im Vergleich zu theoretischen Verteilungsfunktionen [49]. Das Betragsquadrat der Fourier-Transformation des zeitlich sequentiell gemessenen Photonenflusses der (110) und der (114) Bragg-Reflexionen von  $\text{LiNbO}_3$  ist durch schwarze Kreise dargestellt. Zusätzlich sind das  $|\text{FFT}|^2$  von zufällig verteilten ganzzahligen, nichtnegativen Einzelereignissen einer Poisson-Verteilung (blaue Kreise) und einer chaotischen Verteilung (rote Kreise) mit dem identischen mittleren Photonenfluss dargestellt. Die vertikalen grünen Linien indizieren die Integrationszeit mit (gestrichelt) und ohne (durchgehend) die Verwendung des mechanischen 500 Hz Choppers. Das  $|\text{FFT}|^2$  der Femtosekunden-Röntgenquelle zeigt für beide Beispiele nahezu ein pinkes Rauschen ( $1/\text{Frequenz}$ ), das anhand der violetten Linien veranschaulicht wird.

einträchtigung der Laserimpulse kann durch Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsänderungen erfolgen, indem sich die Pulsdauer durch eine unvollständige Rekomprimierung vergrößert oder die Richtung des Laserstrahls geringfügig modifiziert wird. Im letzteren Fall würde der *off-axis* Parabolspiegel nicht mehr zentral vom Laserstrahl getroffen, wodurch einerseits die Fokussierung vermindert wird und andererseits die Fokus-Position relativ zur Röntgenoptik driftet. Eine geringe laterale Translation der Punktquelle ( $> 20 \mu\text{m}$ ) würde zur Folge haben, dass die Geometrie des Multilagenschichtsystems innerhalb der Röntgenoptik die Bragg-Beugungsbedingung weniger gut erfüllt und sich sowohl das Sammelvermögen als auch die Röntgenfokusgröße am Probenort verschlechtert. Zudem führen, die aus der Kupferfolie herausgeschlagenen Partikel, zu Ablagerungen auf dem schützenden Plastikband und auf dem Eintrittsfenster. Sowohl die Impulsenergie als auch die Strahlqualität des Lasers wird graduell modifiziert, wodurch die Fokussierung des Laserstrahls geschwächt wird.

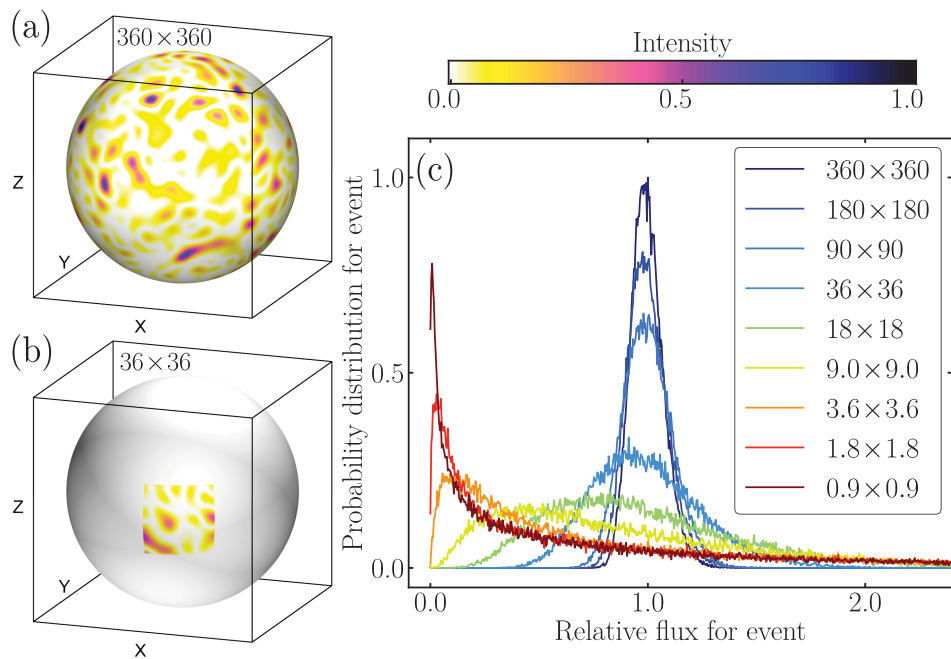
Zu den schnelleren Schwankungen des Photonenflusses ( $t < t_{\text{int}}$ ) zählen vor allem mechanischen Instabilitäten des Bandpulsystems, die trotz des wohlbedachten Designs und der ele-

gant gelösten Ausführungen zur Minimierung dieser Effekte auftreten [47, 48]. Insbesondere die Schwankung der Kupferbandoberfläche, relativ zur Fokus-Position entlang der Strahlachse, führt bei Positionsänderungen oberhalb von  $\sim 40 \mu\text{m}$  zu einer Reduzierung der erzeugten  $\text{Cu } K_\alpha$ -Photonen von mehr als einer Größenordnung. Dies ist durch die geringe Rayleighlänge von  $z_{R\,800} \leq 10 \mu\text{m}$  zu begründen, die aus der Fokussierung des Laserstrahls aus Kapitel III.4 auf S. 45 folgt [298]. Dieser Effekt kann zu einem gewissen Grad auch zu den langsamen Drifts mit ( $t > t_{\text{int}}$ ) zugeordnet werden, da sich die Position des Kupferbandes aufgrund der unterschiedlich starken Bandspannung entlang einer Spur (über einen Zeitraum von  $\sim 40$  Minuten) kontinuierlich verschiebt. Zudem verursacht die Änderung der Rotationsrichtung des Kupferbands am Ende einer Spule eine stark veränderte Bandspannung. Die dabei einhergehende Verschiebung der Position des Kupferbandes, relativ zur Fokus-Position, führt sehr häufig zu einer vollständigen Abnahme des Photonenflusses. Diese zwei Aspekte konnten gut durch eine im Rahmen dieser Arbeit implementierte *closed-loop*-Steuerung kompensiert werden. Diese optimiert autonom die Position des *off-axis* Parabolspiegel entlang der Strahlachse, wobei sowohl die Anrege-Abfrage-Geometrie als auch die relative Verzögerungszeit zwischen den beiden Impulsen erhalten bleibt.

Die Auswirkung der schnelleren Effekte für  $t < t_{\text{int}}$  spiegelt sich zum Teil als ausgeprägte lokale Maxima von  $|\text{FFT}|^2$  in Abbildung IV.3 wider, welche auf periodisch wiederkehrenden Ursachen der zugrundeliegenden Schwankungen schließen lässt. Diese Frequenzkomponenten lassen sich den Winkelgeschwindigkeiten der Umlenkrollen beziehungsweise der Schrittmotoren des Kupferbandes und der Plastikfolien zuordnen. Die konkrete Ausprägung der verschiedenen lokalen Maxima in den Abbildung IV.3(a) und (b) resultiert aus minimale Veränderungen des Bandspulsystems zwischen unterschiedlichen Messtagen. Wie bereits erwähnt wurde, wird das Eintrittsfenster vor Kupferstaubablagerungen geschützt, indem vor dem Ort der Röntgenerzeugung eine Plastikfolie als ein Band auf Spulen aufgebracht ist. Durch die spulende Bewegung der Plastikfolie können leichte Krümmungen auftreten, sodass diese geringfügig als Linse für den transmittierten Laserstrahl fungieren können. Die Brennweite des Parabolspiegels wird hierbei über die Rayleighlänge hinaus modifiziert, sodass die sich Fokus-Position des Laserstrahls nicht im Optimum auf der Kupferbandoberfläche befindet.

Das Betragsquadrat der FFT der (114) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  wird in der Abbildung IV.3(b) gezeigt. Dieses Beispiel zeichnet sich durch einen vergleichsweise hohen gebeugten Photonenfluss aufgrund des hohen Strukturfaktors aus. Für Frequenzkomponenten oberhalb von  $> 100 \text{ Hz}$  ist eine geringe aber signifikante Diskrepanz zum flachen  $|\text{FFT}|^2$  der Poisson-Verteilung zu erkennen. Im Vergleich beider Teilabbildungen wird deutlich, dass diese Diskrepanz mit zunehmenden Fluss ansteigt. Der Offset erfolgt in Richtung des „weißen Rauschens“ der chaotischen Lichtquelle, deren  $|\text{FFT}|^2$  für den identischen mittleren Photonenfluss durch rote Kreise dargestellt wird. Dies verdeutlicht die Präsenz von schnellen Fluktuationen ohne periodische Strukturen. Für einen sehr niedrigen Photonenfluss ist keine signifikante Abweichung der  $|\text{FFT}|^2$  von der Poisson-Verteilung auszumachen. Das Rauschen wird in Analogie zur Gleichung IV.3 durch das intrinsische Schrotrauschen dominiert, sodass zusätzliche

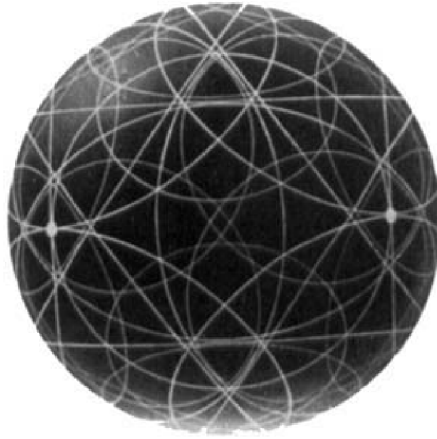
Schwankungen des Photonenflusses kaum Auswirkungen haben. Derart schnelle Fluktuationen können bei einer  $100\text{ }\mu\text{m}$  / ms Bandgeschwindigkeit durch die Granularität der Kupferfolie und den Eigenschaften der Kupferbandoberfläche entstehen. Zusätzlich zu den langzeitigen Drifts spielen die Laserparameter, bzw. die Schwankungen der Peakintensität im Fokus, eine entscheidende Rolle. Durch den nichtlinearen Prozess der Röntgenerzeugung in Abhängigkeit der Peakintensität kann die Anzahl der geschlagenen  $K$ -Löcher in jedem Laserschuss variieren, wodurch der  $\text{Cu } K_\alpha$ -Photonenfluss Schuss-zu-Schuss-basierten Fluktuationen unterliegt. Diese werden vorrangig durch die Variationen der Energie, der Dauer, der Strahlrichtung oder des Strahlprofils der Laserimpulse beeinflusst, die durch die Konvektion der Luft oder durch den Laser selbst hervorgerufen werden können.



**Abbildung IV.4:** (a,b) Simulierte Intensitäts-„Specklemuster“ zur Illustration der anisotropen Emission der  $\text{Cu } K_\alpha$ -Strahlung aufgrund des Kossel-Effekts, die durch die Interferenz der elektrischen Felder eines Ensembles von Emittlern bestimmt ist. Die räumliche Abstrahlung der Quelle wird hierbei von der Umgebung jedes einzelnen geschlagenen  $K$ -Lochs in den Kupfer-Einkristallen bestimmt. (c) Wahrscheinlichkeitsverteilung von Ereignissen als Funktion des relativen Photonennflusses in Abhängigkeit von dem Größenverhältnis des ausgeschnittenen Raumwinkels (volle  $4\pi$ -Raumwinkel  $\hat{=}$   $360^\circ \times 360^\circ$ ) bei einer gleichbleibenden Größe des Intensitäts-„Specklemusters“.

Auch unter Annahme eines idealisierten Laserimpulses mit konstanter Peakintensität im Fokus können Schuss-zu-Schuss-basierte Fluktuationen der  $\text{Cu } K_\alpha$ -Strahlung auf der Probe auftreten. Für ein idealisiertes Kupferband mit perfekter Oberfläche wäre zwar die Anzahl der geschlagenen  $K$ -Löcher in jedem Laserschuss konstant, die Emission der  $\text{Cu } K_\alpha$ -Strahlung kann aber in Analogie zum Kossel-Effekt, der bereits 1935 experimentell nachgewiesen wurde, räumlich anisotrop erfolgen [299–305]. Dieser Effekt beschreibt die Interferenz von Kugelwellen, die bei der Röntgenfluoreszenz durch die Umgebung eines emittierenden Atoms auftreten, sodass sogenannte Kossel-Linien mit veränderter Intensität entstehen können. Ein Beispiel der

Kossel-Linien für ein flächenzentriertes, kubisches Gitter ist in Abbildung IV.5 gezeigt. Die In-



**Abbildung IV.5:** Abbildung 10 aus Referenz [300]. Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von Kossel et al., Annalen der Physik 417(6):512, 1936. Copyright 1936 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. Experimentelle Messung von Kossel-Linien eines flächenzentrierten, kubischen Gitters unter Verwendung von  $\text{Cu } K_\alpha$ -Röntgenstrahlung.

terferenz der elektrischen Felder der  $\text{Cu } K_\alpha$ -Strahlung eines Einkristallit-Ensembles führt für eine große Zahl diskreter Richtungen zu einem räumlich inhomogenen Intensitäts-Muster. Ein simuliertes Beispiel eines solchen Intensitäts-„Specklemusters“ ist in der Abbildung IV.4(a) schematisch illustriert.

Der Effekt der anisotropen Raumwinkelfluktuationen der  $\text{Cu } K_\alpha$ -Strahlung wird durch die räumliche Ausrichtung der Kristalle im Kupferband bestimmt. Mittels Röntgendiffraktion an der  $20\text{ }\mu\text{m}$  dicken Kupferfolie, die zur Röntgenerzeugung verwendet wird, wird ein typisches Beugungsbild einer Pulverprobe beobachtet (Abbildung D.4 auf S. 156). Die Intensitätsverteilung entlang eines Debye-Scherrer Rings ist jedoch nicht vollständig homogen und weist auf eine Vorzugsrichtung der kleinen Kristallite in dem Kupferband hin. Durch die Bewegung des Kupferbandes kann dessen Beschaffenheit, bzw. die Ausrichtung der Kristallite und damit die Umgebung der  $K$ -Löcher von Schuss-zu-Schuss variieren. In diesem Fall führt dies zwar zu einem konstanten Photonenfluss in den vollen Raumwinkel. Allerdings kann es selbst bei konstanter Ionisation der Kupferfolie durch das begrenzte Sammelvermögen der Röntgenoptik und den Kossel-Effekt zu zusätzlichen Schuss-zu-Schuss-basierten Fluktuationen des Photonenflusses am Probenort kommen.

In Abbildung IV.4(b) wird dies durch einen  $36^\circ \times 36^\circ$  großen Raumwinkelausschnitt illustriert. Für dieses Ereignis kann die mittlere Intensität, sprich der Photonenfluss in diesem Raumwinkel, berechnet werden. In Abbildung IV.4(c) ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung von insgesamt  $5 \times 10^5$  Ereignissen als Funktion des relativen Photonenflusses gezeigt, die für verschieden große Raumwinkel berechnet wurden. Würde der volle  $4\pi$ -Raumwinkel aufgefangen werden, so ist die Varianz der Verteilung am geringsten und ähnelt einer Poisson-Verteilung (dunkelblau). Wird die mittlere Intensität eines kleineren Raumwinkels betrachtet, so steigt die

Varianz der Verteilung umso stärker an je kleiner der Raumwinkel ist und ähnelt immer stärker einer chaotischen Verteilung. Im Kapitel IV.5.2 auf S. 86 wird ein Ausblick auf eine mögliche experimentelle Untersuchung gegeben.

## IV.4 Normierungskonzepte

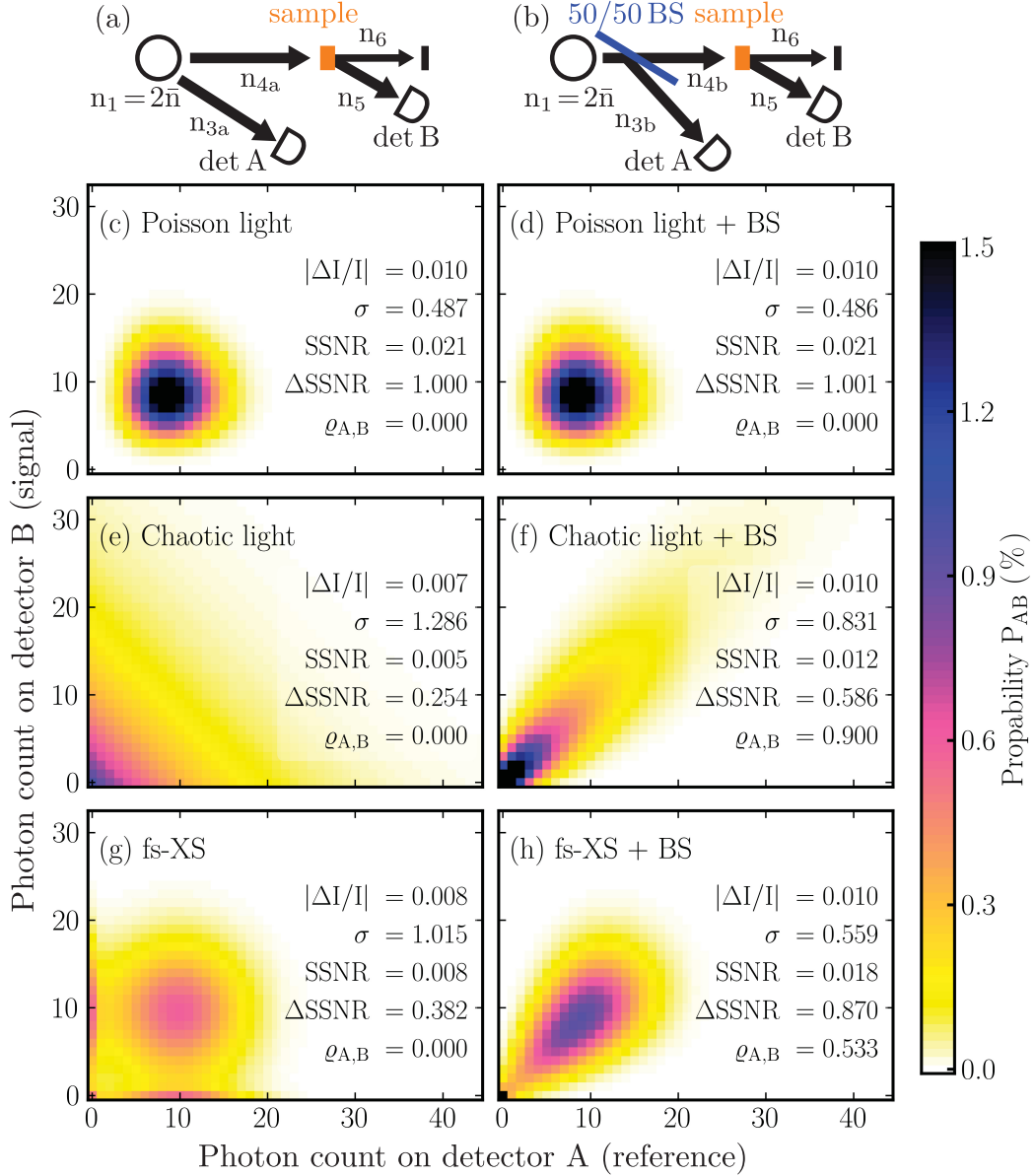
Die zuvor beschriebenen inhärenten Photonenflussschwankungen von Femtosekunden-Röntgenquellen haben einen enormen Einfluss auf das erreichbare SNR für einen gegebenen Photonenfluss. Zur Verbesserung des möglichen SNR muss die Auswirkung der Schwankungen des Photonenflusses auf der Probe durch elegant gewählte Normierungsmethoden kompensiert werden. Diese basieren überwiegend auf einer separaten Bestimmung des Photonenflusses der Röntgenquelle oder lassen sich analog zu rein optischen Experimenten mit Hilfe eines mechanischen Choppers oder eines Strahlteilers realisieren. Zunächst werden die beiden grundlegend unterschiedlichen Normierungskonzepte vorgestellt und anhand eines Beispiels miteinander verglichen. Im Anschluss werden mögliche praktische Realisierungen dieser Konzepte diskutiert und die Wahl der in dieser Arbeit verwendeten Normierungsmethode im Kapitel IV.4.4 auf S. 78 näher erläutert.

Im oberen Teil der Abbildung IV.6 werden die beiden unterschiedlichen Normierungskonzepte schematisch dargestellt. Hierbei illustrieren die Beispiele eine Messung (a) ohne und (b) mit Strahlteiler für die experimentelle Geometrie mit einem Detektor A für die Referenzmessung und einem identischen Detektor B zur Messung der von der Probe gebeugten Photonen. Der Fall ohne Strahlteiler betrachtet hierbei die separate und unkorrelierte Messung der Röntgenquelle, wobei z.B. die charakteristische Röntgenstrahlung eines anderen Raumwinkels der  $4\pi$ -Emission zur Normierung verwendet wird.

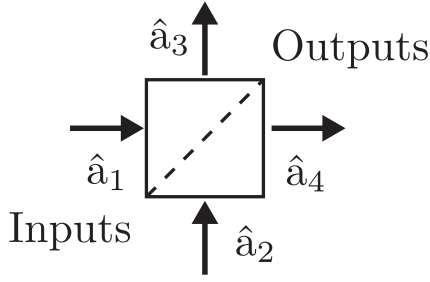
Für den Fall (b) wird ein Strahlteiler in den direkten Strahlengang zwischen Röntgenquelle und Probe gebracht. Unter Verwendung eines idealen 50/50-Strahlteilers ist der mittlere Photonenfluss pro Röntgenimpuls, der auf die unangeregte Probe auftrifft bzw. von dem Referenz-Detektor gemessen wird, identisch und teilweise zueinander korreliert. Jedes einfallende Röntgenphoton hat dabei die gleiche Wahrscheinlichkeit entweder auf den Referenz-Detektor oder auf die Probe aufzutreffen.

### IV.4.1 Der ideale & verlustfreie Strahlteiler

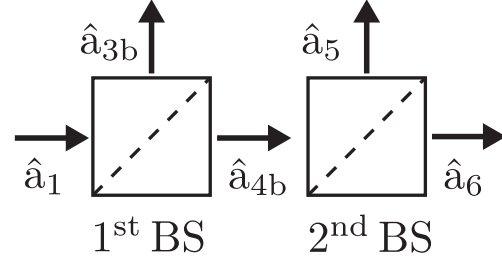
Die Auswahl der Photonen durch die Probe, die vom Signal-Detektor B gemessen wird, erfolgt zufällig. Die Probe kann daher als ein idealer Strahlteiler mit einer Reflektivität  $R = 0.99$  bzw. Transmission  $T = 1 - R = 0.01$  betrachtet werden. Im Allgemeinen besitzt ein idealer und verlustfreier Strahlteiler vier Kanäle: Zwei Eingänge (1, 2) und zwei Ausgänge (3, 4) (Abbildung IV.7). In dieser Betrachtung treffen die Röntgenphotonen nur durch einen Eingang, z.B. durch  $\hat{a}_1$  auf den Strahlteiler. Der Eingang  $\hat{a}_2$  befindet sich im Vakuum-Zustand. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Anzahl der Photonen in den beiden Ausgängen  $\hat{a}_3$  und  $\hat{a}_4$



**Abbildung IV.6:** Vergleich der zwei grundlegenden Normierungskonzepte: Referenzmessung durch (a) direkte Messung der Röntgenquelle (linke Spalte) und (b) unter Verwendung eines idealen und verlustfreien 50/50-Strahlteilers (rechte Spalte) (Notation entsprechend der Abbildung IV.8). Reproduziert nach Abbildung 4(c-h) in Referenz [49]. Der mittlere Photonenfluss pro Röntgenimpuls, der den Referenz-Detektor bzw. die Probe trifft, beträgt in allen Fällen  $\bar{n} = 9.3$  Photonen / Schuss. Die Abbildungen (c-h) zeigen die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion  $P_{A,B}(n_A, n_B)$  für die Detektion eines Ereignisses mit  $n_A$  und  $n_B$  Photonen auf dem Referenz- (A, x-Achse) bzw. Signal-Detektor (B, y-Achse) für drei Lichtquellen mit unterschiedlichen statistischen Eigenschaften [ideal Poisson- (c,d), chaotisch (e,f), reale Femtosekunden-Röntgenquelle (g,h)]. Das Signal dieser Simulation wird durch die Annahme erzeugt, dass eine angeregte Probe nur  $R=0.99$ , der sonst gebeugten Photonen, zum Signal-Detektor leitet. (Unangeregten Probe  $R=1.0$ ) Die Signalstärke  $\Delta I/I$  (nach Gleichung IV.18 auf S.85), die Standardabweichung  $\sigma$ , das erreichte Einzelschuss-SSNR, das SSNR relativ zum bestmöglichen SSNR der Poisson-Verteilung ( $\Delta$ SSNR) sowie die Korrelation des Photonenflusses zwischen den Detektoren  $\varrho_{A,B}$  sind der jeweiligen Legende zu entnehmen.



**Abbildung IV.7:** Schema eines idealen und verlustfreien Strahlteilers mit zwei Eingängen  $\hat{a}_1$  und  $\hat{a}_2$  sowie zwei Ausgängen  $\hat{a}_3$  und  $\hat{a}_4$  (Reproduziert nach Referenz [297]).



**Abbildung IV.8:** Schematische Zeichnung des korrelierten Normierungskonzeptes mit einem 50/50-Strahlteiler (1<sup>st</sup> BS) und einem zweiten 99/01 Strahlteiler (2<sup>nd</sup> BS) zur Simulation der Reflektivitätsänderung der angeregten Probe.

ist mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_1(n_1) = P_1(n_3 + n_4)$  der eintreffenden Photonen im Eingang  $\hat{a}_1$  durch folgende Gleichung IV.9 gegeben [297]:

$$P_{3,4}(n_3, n_4) = P_1(n_3 + n_4) \frac{(n_3 + n_4)!}{n_3! n_4!} |\mathcal{R}|^{2n_3} |\mathcal{T}|^{2n_4} \quad (\text{IV.9})$$

Diese Funktion ähnelt sehr stark einer Binomialverteilung eines Erfolgs/Misserfolgs-Experiments, wobei eine Menge von  $N$  identischen und klassischen Photonen durch  $N$  gleiche und unabhängige Experimente in zwei Kategorien mit den entsprechenden Wahrscheinlichkeiten  $R = |\mathcal{R}|^2$  und  $T = |\mathcal{T}|^2$  aufgeteilt werden [297]. Für einen identischen Photonenfluss auf der Probe und in der Referenzmessung wird angenommen, dass die Röntgenquelle den doppelten Fluss  $\bar{n}_1 = 2\bar{n}$  liefert. Wie in Abbildung IV.6 veranschaulicht, trifft im Fall (a) ein mittlerer Photonenfluss von  $\bar{n}$  auf den Detektor A ( $\bar{n}_{3a}$ ) und auf die Probe ( $\bar{n}_{4a}$ ).

Für diese unkorrelierte Normierungsmethode **ohne Strahlteiler** ergibt sich die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion  $P_{A,B}(n_A, n_B)$  aus dem Produkt der Verteilungen  $P_{3a}(n_{3a})$  und  $P_5(n_5)$  auf dem Referenz- bzw. Signal-Detektor.

$$P_{A,B}(n_A, n_B) = P_A(n_A)P_B(n_B) = P_{3a}(n_{3a}) \cdot P_5(n_5) \quad (\text{IV.10})$$

$$\text{mit : } P_{3a}(n_{3a}) = P_1(n_1) \quad (\text{IV.11})$$

$$P_5(n_5) = \sum_{n_6} P_{5,6}(n_5, n_6) = \sum_{n_6} P_{4a}(n_5 + n_6) \frac{(n_5 + n_6)!}{n_5! n_6!} R_{2\text{ndBS}}^{n_5} T_{2\text{ndBS}}^{n_6} \quad (\text{IV.12})$$

Für das Normierungskonzept **mit Strahlteiler** wird der zuvor eingeführte Formalismus IV.9 aufgrund der korrelierten Messung rekursiv für zwei Strahlteiler ausgeführt. Der erste Strahlteiler wird dabei zwischen Röntgenquelle und Probe platziert. Das beste SNR lässt sich erreichen, indem der mittlere Photonenfluss aufgeteilt wird, wobei eine Hälfte ( $\bar{n}$ ) auf den Referenz-Detektor A ( $\bar{n}_{3b}$ ) reflektiert wird und der andere Teil ( $\bar{n}_{4b}$ ) auf die Probe auftrifft. Somit wird die Fehlergröße der Signalstärke durch den Fehler dominiert, der sich aus dem mittleren Fluss



auf dem Signal-Detektor ergibt.

Für einen 50/50-Strahlteiler ergibt sich nach Gleichung IV.9 die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_{3b,4b}(n_{3b}, n_{4b})$ . Diese dient anschließend als Wahrscheinlichkeitsverteilung im Eingangskanal ( $\hat{a}_{4b}$ ) des 2.ten Strahlteilers (Reflektivität:  $R=99\%$ )  $P_{3b,4b}(n_{3b}, n_5 + n_6)$  zur Simulation eines Signal einer angeregten Probe. Das Resultat  $P_{3b,5,6}(n_{3b}, n_5, n_6)$  in Gleichung IV.13 beinhaltet drei verschiedene Ausgangskanäle, sodass zur Berechnung der korrelierten Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_{3b,5}$  über alle möglichen  $n_6$ -Photonen-Ereignisse im Ausgang  $\hat{a}_6$  summiert wird.

$$P_{A,B}(n_A, n_B) = P_{3b,5}(n_{3b}, n_5) = \sum_{n_6} P_{3b,5,6}(n_{3b}, n_5, n_6) \quad (IV.13)$$

$$= \sum_{n_6} P_{3b,4b}(n_{3b}, n_5 + n_6) \frac{(n_{3b} + n_5 + n_6)!}{n_{3b}!(n_5 + n_6)!} R_{2ndBS}^{n_5} T_{2ndBS}^{n_6} \quad (IV.14)$$

Die Signalstärke  $\Delta I/I$  ist durch die Gleichung IV.18 definiert. Für den Fall  $N_{ex} + N_0 = 0$  würde eine Division durch Null erfolgen. In dieser Simulation tritt diese Gegebenheit nur für  $N_{ex} = N_0 = 0$  auf und wird daher gleich  $\Delta I/I = 0$  gesetzt. In der späteren Diskussion (Kapitel IV.5.1 auf S. 85), die die Auswertung der Messdaten im Detail behandelt, wird näher auf diesen Aspekt eingegangen.

#### IV.4.2 Verbesserung des SNR durch geeignete Normierungskonzepte

Die Abbildungen IV.6(c-h) zeigen einen Vergleich der Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktionen (*probability density function* - PDF)  $P_{A,B}(n_A, n_B)$  für drei Röntgenquellen mit unterschiedlichen statistischen Eigenschaften: Die ideale Poisson-verteilte Lichtquelle (c,d), die chaotische Lichtquelle (e,f) und die experimentelle Daten (g,h). Die Farbe der zweidimensionalen Graphen repräsentiert die Detektionswahrscheinlichkeit eines Ereignisses mit  $n_A$  und  $n_B$  Photonen auf dem Referenz- (A, x-Achse) bzw. Signal-Detektor (B, y-Achse) eines Röntgenimpulses und ist der Legende zu entnehmen. In allen drei Fällen ist der Fluss der Röntgenquelle identisch und orientiert sich an den experimentellen Daten der (116) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  in Abbildung IV.6(g,h) mit durchschnittlich  $\bar{n}_{(116)} = 9.3$  Photonen / Schuss. Das Signal dieser Simulation wird durch die Annahme erzeugt, dass eine angeregte Probe nur  $R=99\%$ , der sonst gebeugten Photonen, zum Signal-Detektor B leitet. Für eine unangeregte Probe mit  $R=100\%$  wäre der mittlere Photonenfluss auf dem Signal- und Referenz-Detektor identisch. Unter Verwendung der Signal-Definition aus Gleichung IV.18 beträgt die simulierte Signalstärke, d.h. die relative Änderung des gebeugten Photonenflusses, näherungsweise  $|\Delta I/I| = 0.01$ .

Für jede mögliche  $(n_A, n_B)$ -Kombination auf dem Signal- und Referenz-Detektor wird sowohl die Signalstärke als auch die Standardabweichung berechnet und mit der PDF eines Ereignisses  $P_{A,B}(n_A, n_B)$  gewichtet. Für jedes Beispiel in Abbildung IV.6(c-h) werden die so bestimmten Erwartungswerte für einen einzelnen Laserschuss in der Legende des jeweiligen Beispiels an-

gegeben. Hierzu gehört die Signalstärke  $\Delta I/I$ , die Standardabweichung  $\sigma$  und das erreichte SNR für einen Einzelschuss („*single-shot signal-to-noise-ratio*“ - SSNR). Die Messung der Änderung der gebeugten Intensität zu einem Verzögerungszeitpunkt besteht typischerweise aus einer hohen Anzahl an Röntgenimpulsen  $N$ . Das SNR eines Messpunktes skaliert daher mit:

$$\text{SNR} = \text{SSNR} \cdot \sqrt{N} \quad (\text{IV.15})$$

Für eine definierte Anzahl von Röntgenimpulsen ist das SNR durch das initiale SNR eines einzelnen Laserschusses aufgrund der Statistik durch die Schwankungen des Photonenflusses der Röntgenquelle bestimmt. Für einen gegebenen mittleren Photonenfluss  $\bar{n}$  ist das SSNR für eine ideale Poisson-Lichtquelle maximal. Zur direkten Abschätzung der Qualität des jeweiligen Beispiels wird das Verhältnis von dem erreichten SSNR zum bestmöglichen SSNR einer Poisson-Lichtquelle als  $\Delta\text{SSNR} = \text{SSNR}/\text{SSNR}_{\text{pois.}}$  angegeben. Erfolgt die Normierung über einen Strahlteiler, so ist der Photonenfluss auf den beiden Detektoren zueinander teilweise korreliert. Das Ausmaß der Korrelation kann über den Korrelationskoeffizienten  $\varrho_{A,B}$  beschrieben werden und ist über die Kovarianz entsprechend der Gleichung IV.17 (Analogie zum Kapitel IV.5.2) wie folgt definiert:

$$\varrho_{A,B} = \varrho_{X,Y} = \frac{\text{Cov}(X, Y)}{\sqrt{\text{Var}(X)} \sqrt{\text{Var}(Y)}} \quad (\text{IV.16})$$

$$\text{Cov}(X, Y) = \text{Ew}(X \cdot Y) - \text{Ew}(X) \cdot \text{Ew}(Y) \quad (\text{IV.17})$$

Die Abbildungen IV.6(c) und (d) vergleichen die beiden Normierungskonzepte für eine ideale Poisson-Lichtquelle mit einem konstanten mittleren Fluss  $\bar{n}_1 = 2\bar{n}$ . Beide Normierungskonzepte zeigen eine nahezu identische PDF mit der höchsten Detektionswahrscheinlichkeit für ein Ereignis mit  $\bar{n}_{A,B} \approx 9.3 \text{ Photonen/Schuss}$ . Die Form der PDF ist für beide Methoden näherungsweise kreisförmig und spiegelt die in Abbildung IV.2 gezeigte Poisson-Verteilungsfunktion aus Gleichung IV.1 auf S. 60 wider. In beiden Fällen wird unabhängig vom Normierungskonzept die wahre Signalstärke von  $|\Delta I/I| = 1\%$  erreicht. Die Standardabweichung ist minimal und nur durch das intrinsische Schrotrauschen der Poisson-Lichtquelle bestimmt. Für den vorgegebenen Photonenfluss nimmt das SSNR den bestmöglichen Wert von  $\text{SSNR} = 0.021$  ein. Beide Konzepte sind für eine Poisson-Lichtquelle gleich gut. Trotz der Verwendung des Strahlteilers in (d) besteht keine Korrelation zwischen dem gemessenen Photonenfluss auf dem Referenz- und dem Signal-Detektor ( $\varrho_{A,B} = 0$ ). Für eine ideale Lichtquelle erfolgt demnach aufgrund der fehlenden Korrelation keine Verbesserung des SSNR über das Schrotrauschen hinaus.

Im mittleren Paneel mit den Abbildungen IV.6(e,f) ist die PDF einer vollständig chaotischen Lichtquelle für beide Normalisierungskonzepte dargestellt. Für diese Lichtquelle ist Schrotrauschen einer Poisson-Lichtquelle entsprechend der Gleichung IV.8 auf S. 61 mit zusätzlichen Schwankungen des Photonenflusses überlagert. In Abbildung IV.6(e) erfolgt die Messung des Photonenflusses auf Detektor A und B vollständig unkorreliert, was sich in der fehlenden Einschränkung der PDF senkrecht zur Diagonalen äußert. Durch die starke Schwankung des

Photonenflusses und durch die fehlende Korrelation liefert dieses direkte Normalisierungskonzept ein um 4-fach geringeres SSNR im Vergleich zur Poisson-Lichtquelle ( $\Delta\text{SSNR} \approx 25\%$ ). Dies ist gleichermaßen sowohl auf eine Verringerung der Signalstärke auf  $\sim 2/3$  als auch auf die Erhöhung der Standardabweichung um das  $\sim 2.5$ -fache zurückzuführen. Zum Erreichen der gleichen Qualität der Messung müsste die Standardabweichung auf  $\sim 1/4$  reduziert werden, wodurch die Messdauer um das 16-fache ansteigt. Die Verwendung eines 50/50-Strahlteilers ermöglicht eine korrelierte Detektion zwischen beiden Detektoren, wodurch der Einfluss der Photonflusschwankungen der chaotischen Lichtquelle teilweise kompensiert werden kann. Die starke Korrelation zwischen beiden Detektoren ( $\varrho_{A,B} = 0.9$ ) wird bei Betrachtung der PDF durch die geringere Breite der Diagonalen signalisiert. Hierdurch werden eine geringere Standardabweichung und eine dem wahren Wert entsprechende Signalstärke erreicht. Im Vergleich zum direkten Normalisierungskonzept verdoppelt sich das SSNR durch den korrelierten Photonfluss und das  $\Delta\text{SSNR}$  erzielt ein Niveau von  $\sim 59\%$ .

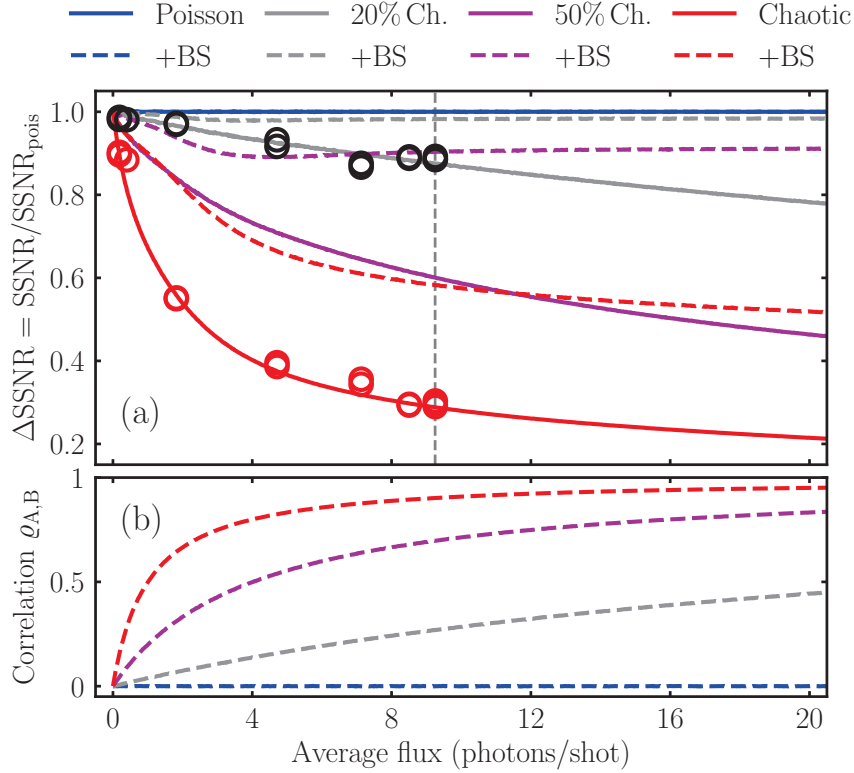
Das Paneel (g) der Abbildung IV.6 zeigt die PDF des direkten Normierungskonzepts einer realen Femtosekunden-Röntgenquelle. Die Verteilungsfunktion wird aus dem Histogramm einer ausreichend großen Stichprobe berechnet, die anhand der Messdaten der (116) Bragg-Beugung von  $\text{LiNbO}_3$  für mehrere Stunden aufgenommen wurde. Wie sich bereits in Analogie zum zeitlichen Verhalten der Röntgenquelle angedeutet hat (Abbildung IV.1 auf S. 62), ist die reale Femtosekunden-Röntgenquelle keine ideale Lichtquelle mit zeitlich konstantem mittleren Fluss. Wird die PDF mit den beiden Verteilungsfunktionen verglichen, so kann sowohl der Charakter der Poisson-Lichtquelle (kreisförmige PDF) als auch die breite Streuung und das häufige Auftreten der Null-Photon-Ereignisse der chaotischen Lichtquelle beobachtet werden. Das  $\Delta\text{SSNR}$  der direkten Normierungsmethode liegt nur bei etwa 40% des erreichbaren Wertes. Dieser geringe Wert wird durch die fehlende Korrelation des Photonflusses zwischen beiden Detektoren ( $\varrho_{A,B} = 0$ ) verursacht, wodurch das SSNR durch die hohe Standardabweichung dominiert wird (Faktor 2 zur Poisson-Statistik).

Die korrelierte Messmethode mit 50/50-Strahlteiler in Abbildung IV.6(h) erreicht die wahre Signalstärke und führt zu einer deutlichen Verbesserung der Standardabweichung. Beide Aspekte begünstigen das SSNR, wodurch  $\Delta\text{SSNR} \approx 87\%$  des möglichen Wertes erreicht. Zur Vergleichbarkeit mit den zuvor beschriebenen Fällen wird in der Simulation die Anzahl der detektierten Photonen zwei aufeinander folgender Röntgenimpulse addiert. Der Photonfluss der Röntgenquelle wird damit artifiziell verdoppelt, sodass unter Verwendung des 50/50-Strahlteilers dieser anschließend in zwei teilweise korrelierte Strahlen ( $\varrho_{A,B} = 0.53$ ) mit gleichem mittleren Photonfluss aufgeteilt wird.

#### IV.4.3 Einzelschuss SNR (SSNR) in Abhängigkeit vom mittleren Photonfluss

Wird die Abhängigkeit des SSNR für die beiden Verteilungsfunktionen als Funktion des mittleren Photonflusses pro Röntgenimpuls untersucht, so ergibt das Verhältnis  $\Delta\text{SSNR}$ , sprich das erreichte SSNR relativ zum SSNR einer Poisson-Lichtquelle, das in Abbildung IV.9(a)

dargestellte Verhalten. In dieser Abbildung ist das Verhältnis  $\Delta\text{SSNR}$  für Lichtquellen mit unterschiedlich hohem Anteil einer chaotischen Lichtquelle (siehe Legende in Abbildung IV.9) für das direkte Normalisierungskonzept (durchgezogene Linien) und das Normalisierungskonzept mit 50/50-Strahlteiler (gestrichelte Linien) als Funktion des mittleren Photonenflusses aufgetragen. In der Abbildung IV.9(b) ist die gleiche Abhängigkeit vom Photonenfluss unter Verwendung des Strahlteilers für den Korrelationskoeffizienten  $\varrho_{A,B}$  dargestellt. Dieser ist nur für die Normierungsmethode mit Strahlteiler und einen chaotischen Anteil ungleich Null (direkte Normierung:  $\varrho_{A,B} = 0 \forall \bar{n}$ ).



**Abbildung IV.9:** (a) Vergleich von  $\Delta\text{SSNR}$  in Abhängigkeit des Normierungskonzepts und des mittleren Photonenflusses pro Röntgenimpuls [49]: Direkte Messung der Röntgenquelle (durchgezogene Linien) und korrelierte Messung des Photonenflusses mit einem idealen 50/50-Strahlteiler zwischen Röntgenquelle und Probe (+BS, gestrichelte Linien) einer idealen Poisson- (blau) und rein chaotischen Lichtquelle (rot) bzw. aus einer Mischung der beiden Verteilungsfunktionen mit 20%(grau) und 50%(violett) chaotischem Anteil. Die Resultate der experimentell bestimmten Transienten verschiedener Bragg-Reflexionen mit mechanischem Chopper (Kapitel IV.5 auf S. 82) im Vergleich zu einer Poisson-Lichtquelle sind als schwarze Kreise dargestellt. In Analogie wird die Verwendung eines mechanischen Choppers für chaotische Lichtquellen simuliert (rote Kreise) und zeigt, dass dieses Normalisierungskonzept bei starken Schuss-zu-Schuss-Fluktuationen unvorteilhaft ist. (b) Abhängigkeit des Korrelationskoeffizienten  $\varrho_{A,B}$  vom mittleren Photonenfluss für einen 50/50-Strahlteiler.

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, ist das erreichbare SSNR einer Poisson-Lichtquelle durch die minimale Standardabweichung gegeben, die durch das intrinsische Schrotrauschen und damit durch die Gesamtanzahl der gemessenen Photonen ( $1/\sqrt{\bar{n}\bar{N}}$ ) bestimmt ist. Für beide Normierungskonzepte entsteht zwischen dem Signal- und Referenz-Detektor keine Kor-

relation  $\varrho_{A,B} = 0$  und ist in der Abbildung IV.9(b) als blau gestrichelte Linie gekennzeichnet. Das  $\Delta\text{SSNR}$  ist damit unabhängig vom mittleren Photonenfluss und bis auf eine geringe statistische Schwankung gleich  $\approx 1$  (blaue Linie).

Für Lichtquellen mit einem chaotischen Anteil [100% (rot), 50% (violett), 20% (grau)] ist die Abweichung von der Poisson-Lichtquelle umso stärker, je höher der mittlere Photonenfluss und je größer der chaotische Anteil ist. Für das Normalisierungskonzept mit Strahlteiler (gestrichelte Linien) ist der Photonenfluss entsprechend der Abbildung IV.9(b) auf dem Referenz- und Signal-Detektor zueinander korreliert. Je höher der chaotische Anteil der Lichtquelle desto stärker sind die Schwankungen des Photonenflusses, verglichen mit der Poisson-Lichtquelle, und umso schneller steigt der Korrelationskoeffizient  $\varrho_{A,B}$  in Abhängigkeit des Photonenflusses beginnend von  $\bar{n} = 0$  Photonen / Schuss an. Der schnellere Anstieg von  $\varrho_{A,B}$  relativ zum Absinken von  $\Delta\text{SSNR}$  der direkten Normalisierungsmethode begünstigt das  $\Delta\text{SSNR}$  insbesondere im Bereich von  $0 \leq \bar{n} \leq 3$  Photonen / Schuss. Oberhalb von  $\bar{n} \approx 3$  Photonen / Schuss ist der Anstieg des Korrelationskoeffizienten langsamer. Die Verbesserung durch den Strahlteiler nimmt stärker ab.

Das  $\Delta\text{SSNR}$  verbessert sich, verglichen mit dem direkten Normalisierungskonzept, wie es bereits in Abbildung IV.6 auf S. 71 dargestellt wurde. Dieser Fall für einen mittleren Photonenfluss von  $\bar{n} = 9.3$  Photonen / Schuss ist durch die vertikale, schwarze Linie gekennzeichnet und zeigt ein übereinstimmendes Ergebnis mit der PDF der Photonen-Ereignisse. Zusätzlich werden weitere Datensätze verschiedener Bragg-Reflexionen mit unterschiedlichem mittleren Photonenfluss untersucht. Hierzu werden zu den gemessenen Transienten zusätzliche Transienten simuliert, die einer idealen Poisson- und einer rein chaotischen Lichtquelle entsprechen (vgl. Anrege-Abfrage-Experiment an dem Bismut-Nanofilm in Abbildung III.10 auf S. 56). Dazu wird der Photonenfluss eines Verzögerungszeitpunkts bestimmt und anhand der Verteilungsfunktionen aus Gleichung IV.1 oder IV.3 ein entsprechender Datensatz erzeugt. Der Vergleich des mittleren SNR einer Transiente der gemessenen Datensätze zu den generierten Daten der Poisson-Lichtquelle sind in der Abbildung IV.9(a) als schwarze Kreise dargestellt. Im Rahmen des beobachtbaren Photonenflusses ist zu erkennen, dass die durchgeführten Messungen sehr nahe am erreichbaren Schrotrausch-Limit durchgeführt werden. In analoger Weise werden die erzeugten Datensätze einer vollständig chaotischen Lichtquelle ausgewertet. Das Ergebnis wird durch die roten Kreise illustriert. Die gute Übereinstimmung mit dem  $\Delta\text{SSNR}$  der chaotischen Lichtquelle dient zur Überprüfung der Konsistenz der beiden Methoden.

Zusammenfassend kann aus dieser Betrachtung geschlossen werden, dass bei der Verwendung einer nicht-idealen Röntgenquelle, das Normierungskonzept mit Strahlteiler mit einem korrelierten Photonenfluss auf dem Referenz- bzw. Signal-Detektor das beste Ergebnis liefert. Ferner ist es vorteilhaft, Messungen im Grenzfall mit durchschnittlich  $\bar{n} \lesssim 1$  Photonen / Schuss durchzuführen, sodass unabhängig vom Normierungskonzept und unabhängig von der vorliegenden Lichtquelle das Schrotrausch-Limit erreicht wird. In diesem Fall wird das Rauschen durch das Schrotrauschen dominiert, sodass zusätzliche Schwankungen des Photonenflusses kaum nennenswerte Auswirkungen auf das SNR haben.

Bei einem typischen Photonenfluss einer Bragg-Reflexion mit z.B. durchschnittlich 1000 Photonen / s, ist es daher erstrebenswert, diesen in möglichst viele kurzzeitige Teilmessungen zu unterteilen. Betrachtet man eine Röntgenquelle mit chaotischem Licht, so würde ein 100 Hz System, im Vergleich zu einem mit 10 kHz Repetitionsrate (Tabelle IV.1) im Fall der unkorrelierten Referenzmessung, eine 16-fach längere Messzeit zur Folge haben, um ein äquivalentes SNR zu erreichen. Betrachtet man dieses Beispiel für die korrelierte Referenzmessung mit einem idealen Strahlteiler, so ergibt sich nur noch eine Erhöhung der Messzeit um den Faktor 2.9.

Repetitionsrate	Photonenfluss $\bar{n}$ (Phts / shot)	$\Delta\text{SSNR}$ ( $\times$ Messzeit)	
		No BS	BS
10 kHz	0.1	1.0	1.0
1 kHz	1.0	0.67 ( $\times 2.5$ )	0.91 ( $\times 1.2$ )
100 Hz	10.0	0.25 ( $\times 16$ )	0.59 ( $\times 2.9$ )

**Tabelle IV.1:** Vergleich von  $\Delta\text{SSNR}$  und Messzeit (Akquisitionszeit um das identische SNR einer Messung zu erhalten) für eine un- (No BS) und korrelierte Referenzmessung (BS) zwischen einer vollständig chaotischen und einer idealen Lichtquelle in Abhängigkeit der Repetitionsrate des Experiments (Detektor und Röntgenquelle bzw. Lasersystem). Der gebeugte mittlere Photonenfluss beträgt 1000 Photonen / s und ist einer Bragg-Reflexion mit einem vergleichsweise geringen Strukturfaktor zuzuordnen.

Die Kombination eines hohen mittleren Photonenflusses der lasergetriebenen Röntgenquelle, zusammen mit einigen wenigen gebeugten Röntgenphotonen in jedem Röntgenimpuls, ermöglicht eine Messung mit dem höchstmöglichen SNR [49]. Aus diesem Grund ist es erstrebenswert, einen Messaufbau mit einer kilo- bis zu Megahertz Wiederholrate zu verwenden. Dafür muss sowohl die Repetitionsrate des Lasersystems ausreichend hoch sein als auch der Detektor über eine genügend hohe Ausleserate verfügen.

#### IV.4.4 Verschiedene realisierbare Normalisierungskonzepte

Die bisherigen Ausführungen haben gezeigt, dass die optimale Normierung durch einen idealen Strahlteiler -zunächst unbestimmter Art- erfolgen würde. Dieser wird ohne die Beeinflussung durch den Anrege-Lichtimpuls in den Strahlengang zwischen Röntgenquelle und Probe gebracht. Im Idealfall, mit einer Schuss-zu-Schuss-Ausleserate des Detektors, würde dieser als eine optimale Referenz der auf die Probe auftreffenden Röntgenphotonen dienen. Die Einflüsse sowohl der kurzzeitigen als auch der langzeitigen Schwankungen des Photonenflusses auf das SNR könnten drastisch kompensiert werden. Für eine perfekte Referenzmessung des auf die Probe auftreffenden Photonenflusses müssen jedoch mindestens diese drei Aspekte erfüllt sein:

- Der mittlere Photonenfluss der Referenzmessung muss mindestens dem Photonenfluss der Signalmessung entsprechen, damit der Fehler des Signals nicht durch die Referenz-

messung dominiert wird.

- Der physikalische Effekt zur Messung der Photonen darf keinen zusätzlichen Schwankungen unterliegen und die Detektion der Röntgenphotonen muss mindestens mit der gleichen Quanteneffizienz des Signal-Detektors erfolgen.
- Im Fall eines 50/50-Strahlteilers muss die Wahrscheinlichkeit, ein Photon in der Signal- oder in der Referenzmessung zu detektieren, gleich sein. Sprich der Strahlteiler muss exakt den Anteil der Röntgenphotonen berücksichtigen, die auch mit der Probe wechselwirken und auf den Signal-Detektor gebeugt werden.

Insbesondere der letztgenannte Aspekt ist unerwartet unzugänglich und wird nur von einem „idealen“ Strahlteiler vollständig erfüllt. In Abhängigkeit von der Energie und Polarisierung der Röntgenphotonen sowie von den Strahleigenschaften, die vor allem durch die Strahldivergenz aufgrund der verwendeten Röntgenoptik bestimmt sind, darf der ideale Strahlteiler nur genau den Anteil der Photonen berücksichtigen, die auch mit der Probe interagieren können.

Als ein potentieller Strahlteiler kann z.B. ein dünner Diamant-Einkristall verwendet werden, der den fokussierten Röntgenstrahl teilweise reflektiert. Der reflektierte Strahl kann gleichzeitig zu den Bragg-Reflexionen der Probe mit einem weiteren pin-Dioden-Detektor oder mit demselben Flächendetektor vermessen werden [39, 306]. Typischerweise sind selbst die Bragg-Reflexionen eines dünnen Einkristalls deutlich schmäler als die Strahldivergenz der Röntgenoptik. Ein idealer Strahlteiler ließe sich nur durch einen extrem dünnen und perfekten Einkristall mit niedriger Schichtzahl ( $\sim 100 - 1000$  Einheitszellen) realisieren. Für einen ausreichend hohen Photonenfluss von der dünnen Schicht wäre ein Material bestehend aus schweren Atomen mit hoher Kernladung  $Z$ , d.h. mit hoher Elektronendichte und hohem Strukturfaktor  $F_{hkl}$ , erforderlich. Die Winkelbreite einer Bragg-Reflexion würde sich durch die geringe Anzahl an Schichtfolgen sehr stark verbreitern (vgl. Kapitel II.4.2 auf S. 28), wodurch die Röntgenstrahlung der gesamten Strahldivergenz gleichrangig vom Kristall reflektiert wird. Der transmittierte Primär-Röntgenstrahl darf nur geringfügig durch Absorption abgeschwächt werden, sodass ein Substrat für den nur wenige nm-dicken Strahlteiler praktisch unmöglich ist [266].

Durch das Fehlen eines solch idealen Strahlteilers müssen alternative Normierungsmethoden verwendet werden. In Abhängigkeit von einer Vielzahl an Parametern und geometrischer Gegebenheiten des experimentellen Aufbaus ergeben sich diverse Möglichkeiten, die eine mehr oder weniger gute Normierung erlauben. In dieser Arbeit kann daher nur auf einen Bruchteil aller möglichen Optionen eingegangen werden.

Ohne zusätzliche, experimentelle Vorkehrungen kann das Ergebnis einer Anrege-Abfragemessung mit zeitlichen Schwankungen des Photonenflusses verbessert werden, indem die „*rapid-scanning-method*“ in Analogie zu rein optischen Experimenten verwendet wird [182, 307]. Hierbei handelt es sich nicht um eine Normierungsmethode im eigentlichen Sinne, sondern es lässt sich die Wirkung der langsamen Photonenflussschwankungen teilweise ausgleichen, indem möglichst viele Messungen an zufällig gewählten Verzögerungszeitpunkten durchgeführt werden. Die hohe Repetitionsrate der Messung zu unterschiedlichen (Real-)Zeiten er-

laubt die anschließende Mittelung über benachbarte Verzögerungszeitpunkte, sodass sich systematische Einflüsse der Röntgenquelle ausgleichen [182]. Nachteilig ist, dass sich durch das häufige Wechseln der Verzögerungszeit der Anteil der Totzeit in Relation zur Akquisitionszeit erhöht und viele Röntgenphotonen nicht in der Messung erfasst werden.

Die einfachste Form der indirekten Normierung erfolgt durch die Messung der polychromatischen Röntgenstrahlung eines anderen Raumwinkels, der nicht von der Röntgenoptik erfasst wird. Die Messung kann durch einen zweiten Detektor, z.B. ein Dosisleistungsmessgerät (Geiger-Müller-Zählrohr) oder einen zweiten Flächendetektor außerhalb der Bleiabschirmung erfolgen [308]. Diese beiden Arten von Detektoren sind häufig nicht in der Lage, die charakteristische  $\text{Cu } K_\alpha$ -Strahlung vom Gesamtspektrum zu unterscheiden. Da ein signifikanter Anteil der polychromatischen Strahlung jedoch sowohl aus weiteren charakteristischen Linien als auch aus dem Bremsstrahlungsspektrum besteht, ist dieses Referenzsignal nur bedingt proportional zum Photonenfluss, der auf die Probe auftrifft. Zusätzlich kann die Fluoreszenz von den Metallkomponenten der Röntgenkammer, aufgrund der Absorption hochenergetischer Strahlung, die detektierte Photonenzahl verfälschen.

Ein besseres Resultat liefert die direkte Messung der  $\text{Cu } K_\alpha$ -Strahlung mit einem spektral-auflösenden pin-Dioden-Referenz-Detektor mit direktem Blick auf die Quelle. Hierfür ist es notwendig, den mittleren Photonenfluss durch die Einschränkung des Raumwinkels mit einer Blei-Lochblende sehr stark zu reduzieren. Die korrekte Messung des  $\text{Cu } K_\alpha$ -Photonenflusses erfolgt nur im Einzelphotonen-Detektionsregime, da die eindeutige Zuweisung eines Ereignisses nur in Abwesenheit einer Vermischung von unterschiedlichen Photonenenergien möglich ist. Diese Methode ist daher nur für Pulver-Beugungsexperimente mit einer kleinen gebeugten Intensität geeignet. Die Reduzierung des polychromatischen Photonенflusses durch absorbierende Materialien ergänzend zur Verkleinerung des Raumwinkels ist häufig nur bedingt möglich, da die Absorption der  $\text{Cu } K_\alpha$ -Photonen im Vergleich zu höherenergetischen Bremsstrahlungsphotonen überwiegt [168, 266].

Für die Methoden, die wie ein realer Strahlteiler wirken und eine teilweise korrelierte Referenzmessung erlauben, können folgenden Beispiele angeführt werden:

Wird im Diffraktionsexperiment keine monochromatisierende Röntgenoptik verwendet, so kann die Bragg-Beugung von verschiedenen charakteristischen Linien, z.B. mit einem Flächendetektor, gemessen werden [182]. Für eine feste Anzahl an geschlagenen  $K$ -Löchern ergibt sich anhand der Übergangswahrscheinlichkeiten durch die Spin-Bahn-Kopplung ein konstantes Emissionsverhältnis zwischen der  $\text{Cu } K_\alpha$ - und  $\text{Cu } K_\beta$ -Strahlung ( $\sim 2 : 1$ ) bzw. zwischen der  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ - und  $K_{\alpha 2}$ -Strahlung ( $\sim 7 : 1$ ) [309, 310], welches sich zur Normierung eignet. Unter Verwendung eines Flächendetektors in Reflektionsgeometrie lassen sich die Bragg-Reflexionen des unangeregten Teils der Probe [11, 26, 311] oder des verwendeten Substrats identifizieren und zur Normierung ausnutzen [182]. Der letztgenannte Aspekt erfordert zudem eine dünne Probenschicht und ein adäquat gewähltes Substrat, dessen Kristallorientierung und Gitterkonstanten vergleichbar mit der Probe sind, sodass eine Substrat-Bragg-Reflexion auf einem Flächendetektor beobachtbar ist [182]. Idealerweise ist der Durchmesser des Röntgenstrahls



$d_{\text{xray}}$  jedoch kleiner als der Strahldurchmesser der Anrege-Lichtimpulse  $d_{\text{pump}}$ , da eine inhomogene Anregung sonst eine verfälschte, transiente Signalamplitude verursacht.

Bei Verwendung einer Röntgenoptik im Strahlengang zwischen Probe und Quelle ergeben sich weitere Möglichkeiten, eine Normierung zu implementieren, da die monochromatisierte Strahlung stark gebündelt auf die Probe auftrifft. Wie in Kapitel III.4 auf S. 45 beschrieben, wird die Fokussierung durch zwei sequenzielle Bragg-Reflexionen an den elliptisch geformten Multilagenspiegeln erreicht. Der Strahlengang des doppelt-reflektierten Strahls ist räumlich von dem direkten und den beiden einfach-reflektierten Strahlen getrennt (vgl. Abbildung D.3 auf S. 156). Zur Normierung kann die einfach-reflektierte und monochromatisierte Bragg-Reflexion mit einem zusätzlichen pin-Dioden-Detektor gemessen werden [182]. Eine Verbesserung dieser Methode lässt sich implementieren, indem der einfach-reflektierte Strahl erneut an einem Einkristall gebeugt und auf denselben Flächendetektor reflektiert wird und somit die Referenz- und Signal-Messungen mit der gleichen Quanteneffizienz erfolgen [312]. Die Referenz ist damit proportional zu der Anzahl der erzeugten  $K$ -Löcher und eignet sich zum Ausgleichen der Schwankungen der Röntgenquelle. Zu berücksichtigen ist, dass die anschließende Bragg-Beugung am zweiten Multilagenspiegel einen anderen Teil des divergenten Strahls selektiert und diesen auf die Probe fokussiert. Neben dem geringen spektralen Unterschied zwischen dem ein- bzw. zweifach-reflektierten Strahl, wird die Probe deswegen von einem Strahl mit geringerer Divergenz getroffen. Somit können Photonen eines größeren und abweichenden Raumwinkels in der Referenzmessung berücksichtigt werden, die nicht von dem zweiten Multilagenspiegel reflektiert werden und zusätzliche Fluktuationen beinhalten. Im Fall einer Röntgenquelle, die  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -Photonen von Schuss-zu-Schuss räumlich anisotrop emittiert, reduziert sich somit die Korrelation der beiden Messungen zueinander und die Wirkung der Normierungsmethode erreicht nicht das volle Potential eines idealen Strahlteilers.

In Analogie zur Bragg-Beugung des einfach-reflektierten Strahls der Röntgenoptik kann auch der zuvor erwähnte Diamant-Einkristall-Strahlteiler verwendet werden, um den fokussierten Strahl der Röntgenoptik auf den Flächendetektor zu leiten. Hierzu eignet sich z.B. die Bragg-Beugung der (111) Gitterebenen eines  $60 \mu\text{m}$  dünnen Diamant-Einkristalls [39, 306]. Die  $3 \text{ mm}$ -große Scheibe kann kurz hinter der Röntgenoptik positioniert werden und besitzt eine 80 % Transmission (optische Weglänge  $150 \mu\text{m}$ ) für  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -Strahlung. Die (111) Bragg-Reflexion erlaubt einen Photonenfluss von  $40 \text{ Cu } K_{\alpha}$ -Photonen / Schuss und ist im Mittel viel stärker als die Bragg-Reflexionen der verwendeten Proben [39].

Allerdings leidet auch diese Methode erneut unter einer Diskrepanz der Detektionswahrscheinlichkeit in der Signal- und Referenzmessung. Eine unabhängige Methode des Zusammenspiels von Strahldivergenz und Kristalleigenschaften bietet eine mit Argon gefüllte Ionisationskammer [313]. Der zweifach-reflektierte Strahl der Röntgenoptik wird durch die Kammer transmittiert, wobei vergleichbar mit dem Diamant-Strahlteiler  $\sim 28\%$  der  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -Photonen absorbiert werden. Aufgrund der ionisierten Atome kann mit Hilfe der angelegten Hochspannung ein Strom proportional zum Photonenfluss gemessen werden. Diese Messung ist sehr sensitiv in Bezug auf die Änderung des Gasdrucks ( $\sim 30\%$  Signaländerungen bei  $10 \text{ mbar}$  Gasdruckän-

derung) und zeigt trotz Gasdruckstabilisierung ( $0.1 \pm \text{mbar}$ ) langsame Intensitätsänderungen von bis zu 20% innerhalb weniger Stunden [313]. Leider wurden bisher keine Ursachen dieser Schwankungen festgestellt. Falls sich diese Einflüsse noch besser unterdrücken ließen, käme diese Methode einem idealen Strahlteiler bereits sehr nahe [313].

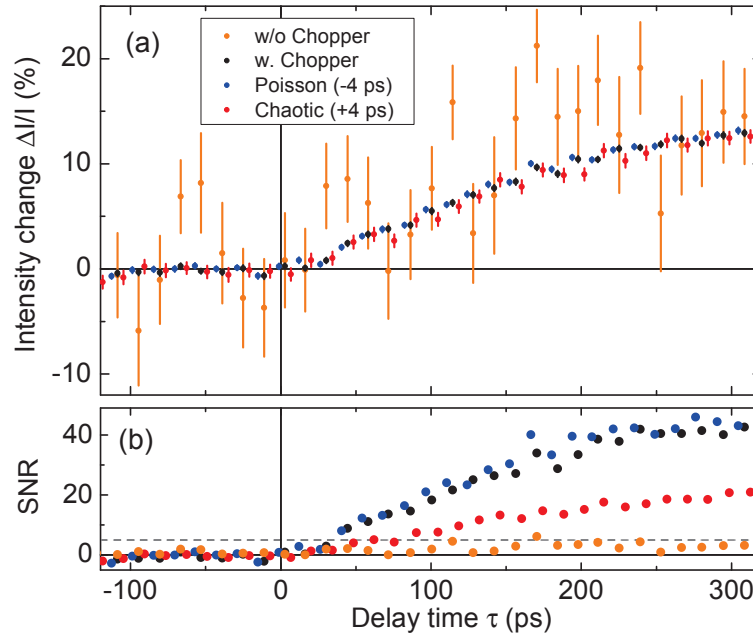
## IV.5 Genutzte Normierungsmethode: „Mechanischer Chopper“

Das Design eines praktikablen Röntgen-Strahlteilers aus dem vorhergehenden Kapitel IV.4.4 unterliegt vielen Faktoren, die bisher nur schwer realisiert werden konnten. Typischerweise führt die Verwendung eines Strahlteilers, z.B. durch einen Diamant-Einkristall, zu einer Dekorrelation in der Messung des Signals und der Referenz, wodurch sich das SNR verglichen zum idealen Strahlteiler reduziert. In den beschriebenen Experimenten dieser Dissertation wird daher als gleichwertige und nichtsdestotrotz einfach zu implementierende Normierungsmethode das periodische Blockieren der Anrege-Lichtimpulse mit einem mechanischen Chopper gewählt. Im Folgenden werden daher exklusiv die Vorteile und der Nutzen dieser Variante näher erläutert.

Wäre der Photonenfluss der aufeinander folgenden Röntgenimpulse zueinander teilweise korreliert, so würde die Probe wie ein idealer Strahlteiler aus Kapitel IV.4 agieren. Alle drei notwendigen Bedingungen des Normalisierungskonzeptes mit einem idealen Strahlteiler aus Kapitel IV.4.4 wären erfüllt. Im Rahmen der vorhandenen Strahldivergenz wäre die Messung von Bragg-Reflexionen an einer Probe mit identischer Konfiguration der Kristallorientierungen und der Mosaizität möglich. Zudem wären der Photonenfluss und die Quanteneffizienz in Signal und Referenz gleich, sodass keine Diskrepanz in der Messmethode entstünde. In den Kapiteln IV.1 bis IV.3 wurde jedoch bereits festgestellt, dass die Femtosekunden-Röntgenquelle keiner idealen Poisson-Lichtquelle entspricht. Wie im Folgenden gezeigt wird, sind diese zusätzlichen Schwankungen durch eine zeitliche Korrelation des Photonenflusses in der Signal- und Referenzmessung von zwei aufeinanderfolgenden Röntgenimpulsen charakterisiert. Diese Schwankungen können deshalb durch den Einsatz eines mechanischen Choppers weitgehend unterdrückt werden, wodurch dieser nahezu wie ein idealer Strahlteiler wirkt.

Die Verwendung des pin-Dioden-Detektors (Kapitel III.5 auf S. 50) mit einer  $> 1 \text{ kHz}$  Ausleserate erlaubt den Einsatz eines mechanischen 500 Hz Choppers bei der 1 kHz Repetitionsrate der Röntgenquelle. Zwei aufeinanderfolgende Röntgenimpulse werden somit direkt miteinander verglichen. Die manifestierten Frequenzkomponenten des Photonenflusses ( $|\text{FFT}|^2$  in Abbildung IV.3 auf S. 66) können, mit Ausnahme von potentiellen Schuss-zu-Schuss-Fluktuationen, nahezu vollständig kompensiert werden. Der Nutzen durch den Einsatz des Choppers lässt sich anhand der Transienten in Abbildung IV.10 vergegenwärtigen.

In (a) ist exemplarisch eine gemessene Transiente (2.5 Stunden totale Messzeit) der (110) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  mit durchschnittlich  $\bar{n}_{(110)} = 4.7 \text{ Photonen / Schuss}$  (schwarze Punkte) gezeigt. Die Messung wird in Anlehnung an die *rapid-scanning-method* durchgeführt,



**Abbildung IV.10:** (a) Exemplarische Transiente der (110) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  (schwarze Punkte) [49]. Gegenüberstellung der simulierten Transienten der idealen (blau) und chaotischen Lichtquelle (rot). Zeitlich um  $\tau_0 = -4$  ps, bzw.  $+4$  ps verschoben, damit die Größe der Fehlerbalken erkennbar ist. (b) Resultierendes SNR in Abhängigkeit der Verzögerungszeit.

wobei die Akquisitionszeit pro Verzögerungszeitpunkt 5 s beträgt. Die Totzeit, die zum Anfahren der Verzögerungszeit benötigt wird, beträgt etwa 1 s. Zusätzlich wird der mittlere Photonenfluss für die angeregte sowie unangeregte Probe in jedem Verzögerungszeitpunkt berechnet und anhand dieses Mittelwerts zufällig, positive und ganzzahlige Einzelereignisse nach den zuvor eingeführten Photonenv Verteilungen erzeugt. Die so simulierten Transienten der Poisson- (blau, Gleichung IV.1) und chaotischen Lichtquelle (rot, Gleichung IV.3) zeigen unter Verwendung der Signal-Definition  $\Delta I/I$  aus Gleichung IV.18 Transienten mit einer äquivalenten Signalstärke.

Zum Vergleich werden die gemessenen Daten ausschließlich durch die *rapid-scanning-method* ausgewertet (orange Punkte), d.h. ohne die Verwendung des mechanischen Choppers. Die Akquisitionszeit pro Verzögerungszeitpunkt reduziert sich auf die Hälfte (2.5 s), da nur die Messdaten der angeregten Probe verwendet werden. In diesem Fall beträgt der Anteil der Totzeit an der Gesamtmesszeit  $\sim 40\%$  und verdeutlicht den hohen Verlust an produzierten  $\text{Cu } K_\alpha$ -Photonen der Femtosekunden-Röntgenquelle. Für einen gerechten Vergleich der Methode mit und ohne mechanischem Chopper wird in beiden Fällen eine äquivalente Akquisitionszeit bzw. Gesamtphotonenzahl betrachtet (Details im Anhang D auf S. 153).

Diese Transiente zeigt grundsätzlich ein vergleichbares Signal zu den Ergebnissen, welche unter Berücksichtigung des mechanischen Choppers gewonnen werden. Allerdings ist der Betrag des statistischen Fehlers, relativ zur Normierungsmethode mit mechanischem Chopper, um das  $\sim 16$ -fache größer. Dies ist ebenfalls an der Schwankung der Punkte zu negativen Verzö-

gerungszeiten erkennbar. Der untere Teil der Abbildung zeigt das SNR in Abhängigkeit der Verzögerungszeit. Der  $\text{SNR} = 5$  Schwellwert ist als horizontale, gestrichelte Linie eingezeichnet und zeigt, dass die erreichbare Fehlergröße der *rapid-scanning-method* nur ein geringfügig signifikantes SNR erzielt. Für ein äquivalentes Messergebnis müsste für dieses Beispiel die Messzeit um das  $\sim 240$ -fache, d.h. um  $\sim 10$  Tage, erhöht werden, wodurch die Unvermeidbarkeit einer geeigneten Normierungsmethode verdeutlicht wird.

Wird die mittlere Fehlerbalkengröße des Experiments mit den simulierten Transienten der Verteilungsfunktionen verglichen, so kann das Verhältnis des mittleren SNR der experimentellen Daten relativ zum mittleren SNR der Poisson-Lichtquelle  $\Delta\text{SNR} = \overline{\text{SNR}}/\overline{\text{SNR}}_{\text{pois.}}$  berechnet werden. Für dieses Experiment beträgt das Verhältnis  $\Delta\text{SNR} = 0.94$ . Dieser Vergleich wird außerdem für weitere repräsentative Datensätze von verschiedenen starken Bragg-Reflexionen berechnet. Die Resultate von  $\Delta\text{SNR}$  sind in Abbildung IV.9 auf S. 76 als schwarze Kreise dargestellt. Alle Punkte zeigen im Rahmen des jeweils gemessenen mittleren Photonenflusses  $0 < \bar{n} < 10$  Photonen / Schuss eine nur sehr geringe Abweichung von einer idealen Poisson-Lichtquelle  $\Delta\text{SNR} > 0.9$ . Es ist jedoch festzustellen, dass die Diskrepanz umso ausgeprägter ist desto höher der mittlere Photonenfluss pro Röntgenimpuls. Das Verhältnis  $\Delta\text{SNR}$  der Transienten einer vollständig chaotischen Lichtquelle wird mit Hilfe der roten Kreise illustriert. Die Resultate stimmen gut mit den Ergebnissen aus der Gegenüberstellung der Normierungskonzepte (rote Linie) überein. Dies zeigt, dass für eine derartige Lichtquelle mit starken Schuss-zu-Schuss-Fluktuationen und einer fehlenden Korrelation zwischen der Signal- und Referenzmessung die Verwendung eines mechanischen Choppers keine gute Normierungsmethode darstellt. In diesem Zusammenhang wird erneut klar, dass es sinnvoll ist, ein System mit hoher Repetitionsrate zu verwenden. Liegt der mittlere Photonenfluss pro Röntgenimpuls z.B. unterhalb von ( $\bar{n} < 1$  Photonen / Schuss), so kann mit einer geeigneten Normierungsmethode unabhängig von den Photonenflussschwankungen das Schrotrausch-Limit erreicht werden.

Zusammenfassend zeigt dies, dass das Normierungskonzept mit mechanischem 500 Hz Chopper besonders dann geeignet ist, wenn die Lichtquelle nur einen geringen Anteil an Schuss-zu-Schuss-basierten Fluktuationen aufweist. Anhand der gemessenen Daten konnte gezeigt werden, dass dies auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Femtosekunden-Röntgenquelle zutrifft. Sowohl die langsamen als auch die schnellen Schwankungen des Photonenflusses unterhalb der Chopper-Frequenz, die aus dem Frequenzspektrum der gemessenen Daten hervorgehen ( $|\text{FFT}|^2$  in Abbildung IV.3 auf S. 66), können erfolgreich kompensiert werden. Die Schuss-zu-Schuss-basierten Fluktuationen, welche nicht mit Hilfe des Choppers ausgeglichen lassen, scheinen das Rauschen der Femtosekunden-Röntgenquelle nicht zu dominieren, da nur eine geringe Diskrepanz von der Poisson-Statistik, sprich von  $\Delta\text{SNR} = 1$ , festzustellen ist. Das in dieser Arbeit verwendete Normalisierungskonzept ist nahezu äquivalent zu einem 50/50-Strahlteiler, da der Korrelationskoeffizient  $\varrho_{A,B}$  (vgl. Abbildung D.1 auf S. 154) insbesondere dann hohe Werte annimmt, wenn der Photonenfluss aufgrund starker Schwankungen unterhalb des Mittelwerts liegt. Vorteilhaft ist außerdem, dass die gemessene Änderung der

gebeugten Intensität nicht relativ zu einer Referenzgröße erfolgt, sondern in Bezug auf die unangeregte Probe in absoluten Werten angegeben werden kann.

### IV.5.1 Wahl der Signal-Definition

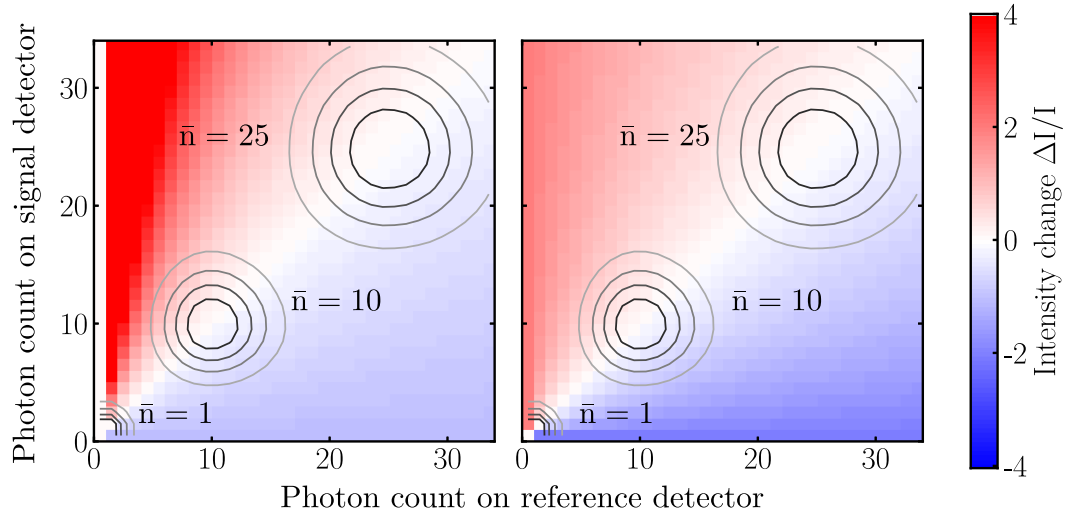
In den hier durchgeführten Experimenten beträgt der durchschnittlich gebeugte Photonenfluss einer Bragg-Reflexion eines Einkristalls etwa  $\sim 0.5 - 15$  Photonen / Schuss. Dies entspricht ungefähr 0.1 % der auf die Probe auftreffenden Photonen und reduziert sich für Pulverproben sogar um eine weitere Größenordnung. Die Messung der transienten Intensitätsänderung einer Einkristall-Bragg-Reflexion erfolgt unter Einsatz des schnellen pin-Dioden-Detektors zusammen mit einem mechanischen 500 Hz Chopper als Normierungsmethode. Die so gemessene Information, bestehend aus „Signal und Referenz“, kann somit als ein Tupel  $(N_{\text{ex}}, N_0)$  aufgefasst werden. Die Signalstärke der Intensitätsänderung  $\Delta I/I$  lässt sich gemäß der folgenden Gleichung IV.18 definieren:

$$\Delta I/I = \frac{N_{\text{ex}} - N_0}{N_0} \approx 2 \frac{N_{\text{ex}} - N_0}{N_{\text{ex}} + N_0} \quad (\text{IV.18})$$

Für eine geringe Photonenanzahl pro Tupel ergibt sich bei einer „natürlichen“ Definition von  $\Delta I/I$  gemäß dem mittleren Term in Gleichung IV.18 ein systematischer und Verzögerungszeit-unabhängiger Offset einer Transiente. Dieser Offset lässt sich durch die im letzten Term in Gleichung IV.18 gegebene Näherung vermeiden. Die dabei vorhandene systematische Differenz zwischen beiden Definitionen von  $\Delta I/I$  ist tolerierbar, solange die Signalstärke unterhalb von wenigen Prozent liegt.

Eine Gegenüberstellung der beiden Signal-Definitionen ist in Abbildung IV.11 gezeigt. Die Signalstärke  $\Delta I/I$  ist in Analogie zur Abbildung IV.6 auf S. 71 für die Verteilung des Photonenflusses auf zwei Detektoren A und B dargestellt. Im Gegensatz zur vorgeschlagenen Näherung (rechts) ist für die „natürliche“ Definition (links) von  $\Delta I/I$  eine signifikante Asymmetrie in der Signalstärke festzustellen, die für eine geringe Photonenanzahl auf dem Referenz-Detektor zu einer divergenten Signalstärke führt. Zusätzlich wird die PDF für eine ideale Poisson-verteilte Lichtquelle mit einem mittleren Photonenfluss von  $\bar{n} = 1, 10, 25$  Photonen / Schuss betrachtet und mit Hilfe der graustufigen Konturen dargestellt. Für einen hohen mittleren Photonenfluss oberhalb von  $\bar{n} = 10$  Photonen / Schuss hat diese Asymmetrie einen vernachlässigbaren Einfluss. Unterhalb des Wertes führt dies zu dem erwähnten systematischen Offset, welcher sich unter Verwendung der Näherung vermeiden lässt.

Wie die Histogramme des Photonenflusses in Kapitel IV.2 gezeigt haben, kann es durch die hohe Repetitionsrate dazu kommen, dass die Summe der detektierten Röntgenphotonen eines Tupels  $N_{\text{ex}} + N_0 = 0$  ergibt. Das nichtlineare Verhalten in Gleichung IV.18 für diesen Fall, bzw. für einen sehr kleinen Nenner, muss daher unterbunden werden. Deshalb werden vor der Berechnung der Intensitätsänderung  $\Delta I/I$  mehrere sequentiell gemessene Paare  $(N_{\text{ex}}, N_0)_i$  entsprechend der Vorschrift in Gleichung IV.19 bis zum Erreichen eines festgelegten Schwell-



**Abbildung IV.11:** (a) „Natürliche“ Definition von  $\Delta I/I$  gemäß dem mittleren Term in Gleichung IV.18 und (b) die in diesen Experimenten gewählte (approximierte) Signal-Definition mit einer maximalen Signalstärke von  $\Delta I/I = \pm 200\%$ . Die Konturen spiegeln unterschiedliche Poisson-verteilte Lichtquellen mit einem mittleren Photonenfluss von  $\bar{n} = 1, 10, 25$  Photonen / Schuss wider.

werts  $thres$  aufaddiert. Für das Ensemble der so erzeugten neuen Tupel  $(N_{ex}, N_0)_k$  wird die Intensitätsänderung  $\Delta I/I$  entsprechend Gleichung IV.18 berechnet und anschließend über alle Zwischenresultate einer Verzögerungszeit gemittelt.

$$\begin{aligned} &\text{For } [k = 0, i = 0, i \leq N : (N_{ex}, N_0)_k += (N_{ex}, N_0)_i] \\ &\text{If } [N_{ex,k} \geq thres \ \& \ N_{0,k} \geq thres : k += 1, (N_{ex}, N_0)_k = (0, 0)] \end{aligned} \quad (IV.19)$$

Die in diesen Experimenten verwendete Signal-Definition zeigt infolgedessen keine Abhängigkeit von der zugrundeliegenden Photonenstatistik der Lichtquelle und dem mittleren Photonenfluss.

## IV.5.2 Charakter der lasergetriebenen Femtosekunden-Röntgenquelle

In den Kapiteln IV.1 bis IV.4.3 wurden die experimentellen Daten von Akquisitionszeiten von mehreren Minuten berücksichtigt und mit den Photonenverteilungsfunktionen einer Poisson- bzw. chaotischen Lichtquelle mit identischem Photonenfluss verglichen. Es konnte die Tendenz festgestellt werden, dass die Abweichung von einer Lichtquelle mit idealem Poisson-Charakter umso stärker erscheint je höher der mittlere Photonenfluss pro Röntgenimpuls ist. Das Kapitel IV.3 untersucht das Frequenzspektrum des Photonenflusses und zeigt, dass diese Abweichungen dominant auf die zeitliche Schwankung des Photonenflusses zurückzuführen sind. Die verwendeten Auswertemethoden benötigen allerdings eine ausreichende Stichprobengröße von mehreren Minuten, sodass alle zeitlichen Photonenflussschwankungen oberhalb dieser Frequenz enthalten sind.

Im Kapitel IV.5 wurde unter Verwendung des mechanischen 500 Hz Choppers gezeigt, dass selbst für einen hohen Photonenfluss die Messung von Transienten sehr nahe am Schrotrausch-Limit erfolgt. Diese geringe Diskrepanz zur Poisson-Lichtquelle kann unabhängig davon bestätigt werden, indem die statistische Variation des Photonenflusses der Femtosekunden-Röntgenquelle betrachtet wird. Die Auswertung erfolgt über den sogenannten „Fano Faktor“, der eine Modifikation des Variationskoeffizienten (*coefficient of variation* - CV) darstellt und folgendermaßen definiert ist [314]:

$$CV := \frac{\text{Var}(X)}{\text{Ew}(X)} = \frac{\sigma^2}{\mu} \quad (\text{IV.20})$$

Mit Hilfe des CV wird eine übersichtliche Darstellung einer kurzen Zeitspanne ermöglicht, für die ein Histogramm zu verrauscht wäre. Dieser Koeffizient setzt die Breite einer Verteilung bzw. das Streuungsmaß einer Stichprobe ( $\text{Var}(X)$ ,  $\sigma^2$ ) ins Verhältnis zum Mittelwert, d.h. dem Erwartungswert ( $\text{Ew}(X)$ ,  $\mu$ ) des Photonenflusses pro Röntgenimpuls. Für die Wahrscheinlichkeitsverteilung sind  $\sigma^2$  und  $\mu$  mit der Auftrittswahrscheinlichkeit  $P(X)$  eines Ereignisses mit  $X$  Photonen und der Stichprobe wie folgt definiert:

$$\text{Var}(X) := \sigma^2 = \sum_{x \in A} (x - \mu)^2 P(X=x) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=0}^N (N_i - \mu)^2 \quad (\text{IV.21})$$

$$\text{Ew}(X) := \mu = \bar{n} = \sum_{x \in A} x P(X=x) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N N_i \quad (\text{IV.22})$$

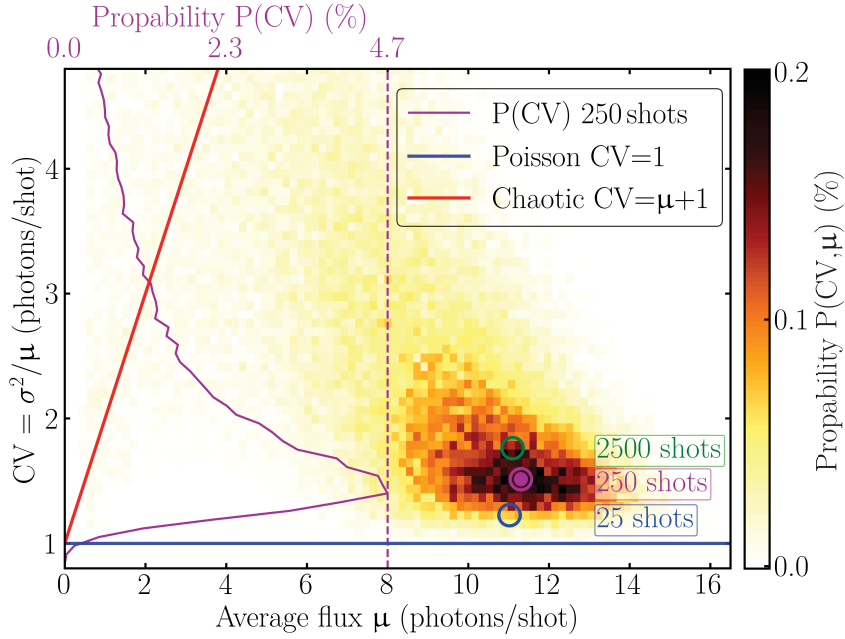
Für die Spezialfälle der Verteilungsfunktionen einer Poisson- und einer chaotischen Lichtquelle (Kapitel IV.1) kann der CV durch folgende Gleichungen berechnet werden:

$$CV_{\text{pois.}} = \frac{\sigma^2}{\mu} = \frac{(\Delta n)^2}{\bar{n}} \stackrel{\text{Gl. IV.2}}{=} \frac{\bar{n}}{\bar{n}} = 1 \quad (\text{IV.23})$$

$$CV_{\text{chao.}} = \frac{\sigma^2}{\mu} = \frac{(\Delta n)^2}{\bar{n}} \stackrel{\text{Gl. IV.8}}{=} \frac{\bar{n}^2 + \bar{n}}{\bar{n}} = \bar{n} + 1 \quad (\text{IV.24})$$

Für eine Poisson-Lichtquelle ist die Varianz minimal und steigt gleichmäßig mit dem Erwartungswert an, wodurch CV unabhängig vom mittleren Photonenfluss  $CV = 1$  ist. Lichtquellen mit zusätzlichen Schwankungen des Photonenflusses, die von der Poisson-Statistik abweichen, besitzen eine größere Varianz und zeichnen sich durch  $CV > 1$  aus. Ein Beispiel hierfür ist die chaotische Lichtquelle, deren Photonenverteilung eine viel größere Streuung besitzt, so dass CV linear vom mittleren Photonenfluss  $CV = \bar{n} + 1$  abhängig ist. Nur im Fall von  $\bar{n} \approx 0$  Photonen / Schuss nähert sich CV unabhängig von der Statistik der Lichtquelle 1 an.

Zur Bestimmung der experimentellen Verteilung von CV in Abhängigkeit von  $\mu$  wird der sequentiell gemessene Photonenfluss der (114) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  genutzt. Hierzu werden die  $1.4 \times 10^7$  Röntgenimpulse in Pakete von 250 Impulsen partitioniert und sowohl CV als auch  $\mu$  berechnet. Der mittlere Photonenfluss dieser Bragg-Reflexion beträgt  $\bar{n} = 8.6$  Photonen / Schuss. Dieser relativ hohe Fluss eignet sich zur Identifikation der zugrun-



**Abbildung IV.12:** Variationskoeffizient  $CV := \sigma^2/\mu$  in Abhängigkeit des mittleren Photonenflusses  $\mu$  für eine Poisson- ( $CV = 1$ , blaue Linie) und chaotische Lichtquelle ( $CV = \bar{n} + 1$ , rote Linie) [49]. Zur Betrachtung der Photonen-Verteilungsfunktion der Femtosekunden-Röntgenquelle wird die (114) Bragg-Reflexion der unangeregten  $\text{LiNbO}_3$ -Probe genutzt. Der sequentiell gemessene Photonenfluss der  $1.4 \times 10^7$  Röntgenimpulse wird in Pakete mit 250 Impulsen partitioniert und  $\mu$  und  $CV$  jedes Pakets berechnet. Das farbige, zweidimensionale Histogramm  $P(CV, \mu)$  dient zur Illustration des Ensembles. Das Maximum der Verteilung  $P(CV) = \sum_{\mu} P(CV, \mu)$  (obere x-Achse) ist als violetter Punkt eingetragen und wird ebenfalls für Pakete mit 25 (blau), 250 (violett), 2500 (grün) Röntgenimpulsen als farbige Kreise dargestellt.

deliegenden Photonenstatistik der Femtosekunden-Röntgenquelle, da nach Gleichung IV.24 für einen sinkenden Photonenfluss die Diskrepanz von der Poisson-Lichtquelle ohnehin abnimmt. Zur Darstellung der Ergebnisse dient das in Abbildung IV.12 gezeigte zweidimensionale Histogramm  $P(CV, \mu)$ , dessen Farbe die Wahrscheinlichkeitsverteilung des  $CV$  in Abhängigkeit des mittleren Photonenflusses  $\mu$  kennzeichnet. Die Spezialfälle der idealen und chaotischen Lichtquelle (Gleichungen IV.23 und IV.24) werden durch die blaue und rote Gerade dargestellt. Für die Femtosekunden-Röntgenquelle kann eine Anhäufung der Mehrzahl von Punkten nahe dem Schrotrausch-Limit beobachtet werden. Darüber hinaus weist  $P(CV, \mu)$  eine negative Korrelation auf, da die Verteilung entlang einer Geraden mit negativer Steigung ausgedehnt ist. Für Pakete mit  $\mu$  unterhalb von  $\bar{n}$  sind starke Abweichungen von  $CV = 1$  festzustellen. Der geringere Erwartungswert dieser Pakete ist überwiegend auf die starke zeitliche Schwankung des Photonenflusses (siehe  $|\text{FFT}|^2$  der Daten in Abbildung IV.3 auf S. 66) und auf die erhöhte Varianz  $\sigma^2$  innerhalb eines Pakets zurückzuführen. Das Maximum der Verteilung  $P(CV) = \sum_{\mu} P(CV, \mu)$  (violette Kurve) ist als violetter Punkt aufgetragen. Dieser liegt sehr nahe am Schrotrausch-Limit  $CV \approx 1$  und zeigt, dass der Charakter der Femtosekunden-Röntgenquelle nahezu einer Poisson-Lichtquelle entspricht.

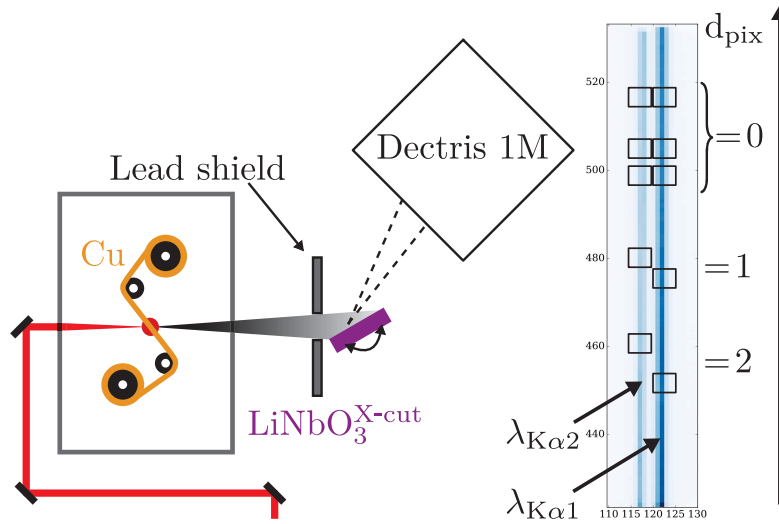


Das so gewonnene Histogramm mit einer Stichprobengröße von 250 Röntgenimpulsen kann, wie in Abbildung IV.3 auf S. 66 gezeigt wurde, weitere zeitliche Schwankungen mit einer Periode unterhalb von 0.5 s aufweisen. Aus diesem Grund wird die Stichprobengröße variiert und alternative Paketierungsgrößen von 2500 und 25 Röntgenimpulsen betrachtet. Im letzten Fall steigt die Schwankungsbreite der Punkte aufgrund der geringeren Stichprobengröße stark an, sodass ebenfalls Werte für  $CV < 1$  auftreten. Die Resultate dieser Histogramme werden durch das Maximum der Verteilung  $P(CV) = \sum_{\mu} P(CV, \mu)$  bestimmt und sind durch farbige Kreise gekennzeichnet. Für die kleinste hier dargestellte Stichprobengröße (Pakete mit 25 Röntgenimpulsen) liegt das Maximum der Verteilung  $P(CV)$ , bei  $CV \approx 1.2$  (blauer Kreis) und somit noch näher am Limit der Poisson-Statistik ( $CV = 1$ ). Der Charakter der Femtosekunden-Röntgenquelle ähnelt demzufolge noch stärker der Statistik einer Poisson-Lichtquelle als es durch das zweidimensionale Histogramm in Abbildung IV.12 auf S. 88 suggeriert wird.

Zusammenfassend kann mit dieser Betrachtung gezeigt werden, dass in Abwesenheit von langsameren zeitlichen Schwankungen des Photonenflusses, sprich bei Verwendung eines mechanischen Choppers, die Femtosekunden-Röntgenquelle nahezu einer idealen Poisson-Lichtquelle entspricht. Potentielle Schuss-zu-Schuss-basierte Fluktuationen der Röntgenquelle scheinen nicht zu dominieren, sodass der 500 Hz Chopper eine sehr gute Normierungsmethode bietet. Die Messung der transienten Intensitätsänderungen einer Bragg-Reflexion kann am Schrotrausch-Limit einer Poisson-Lichtquelle erfolgen.

### IV.5.3 Ausblick und Möglichkeit zur Untersuchung der Raumwinkelfluktuationen

Eine weitere Möglichkeit zur Bestätigung des vorwiegend Poissonischen Charakters der Femtosekunden-Röntgenquelle und einem somit verhältnismäßig geringen Einfluss der Schuss-zu-Schuss-Fluktuationen kann mit Hilfe des nachfolgenden Testexperiments erfolgen. Dieses eignet sich darüber hinaus auch zur Charakterisierung der in Abbildung IV.4 betrachteten Raumwinkelfluktuationen. In diesem Testexperiment wird die charakteristische Strahlung der Femtosekunden-Röntgenquelle in Abwesenheit der Röntgenoptik mit Hilfe eines möglichst perfekten und ausreichend großen Einkristalls reflektiert. Hierzu eignet sich z.B. die (110) Bragg-Reflexion des  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristalls, wodurch die charakteristischen Linien ( $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ), die von der Punktquelle in den vollen Raumwinkel emittiert werden, räumlich entlang von zwei Linien voneinander aufspalten. In der Abbildung IV.13 ist eine Messung mit dem Dectris Flächendetektor gezeigt, wobei für den verwendeten  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristall eine klare Separation der Linien auszumachen ist. Für eine definierte Anzahl von erzeugten Löcher in der  $K$ -Schale der Kupferatome ist die Intensität zwischen den charakteristischen Linien durch ein festes Verhältnis zueinander  $\overline{n_{K\alpha 2}}/\overline{n_{K\alpha 1}} \approx 0.5$  gegeben [262, 309, 310]. Die Aufspaltung der Linien agiert inhärent wie ein idealer Strahlteiler aus Kapitel IV.4, wobei die Abstrahlung der  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$  und der  $K_{\alpha 2}$  in den vollen Raumwinkel zueinander vollständig identisch erfolgen sollte. Der jeweilige Photonenfluss ( $n_{K\alpha 2}$ ,  $n_{K\alpha 1}$ ) stammt somit für den gleichen Ausschnitt auf den beiden Linien nahezu aus dem identischen Raumwinkel. In der Abbildung IV.13 werden diese Fälle durch direkt angrenzende, schwarze Rechtecke auf

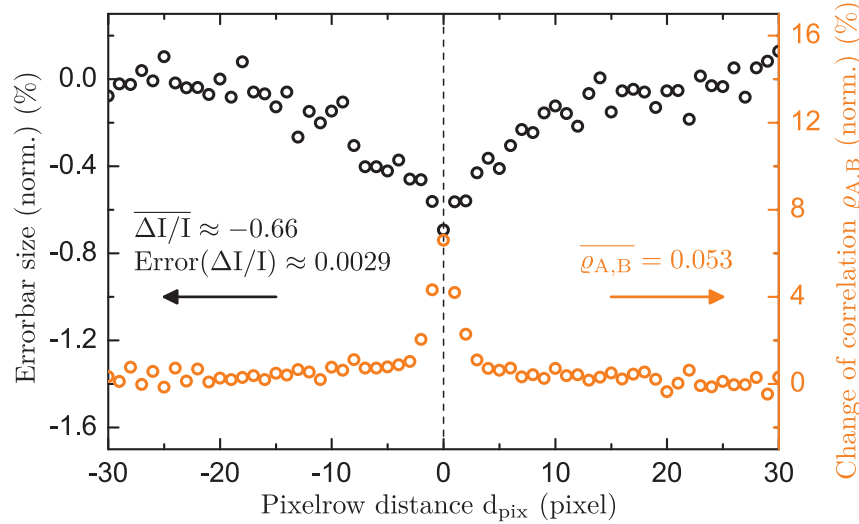


**Abbildung IV.13:** Experimenteller Vorschlag zur Charakterisierung der Raumwinkelfluktuations: In Abwesenheit der Röntgenoptik werden die charakteristischen Linien  $\lambda_{K\alpha 1} = 1.5405 \text{ \AA}$  und  $\lambda_{K\alpha 2} = 1.5443 \text{ \AA}$  der Femtosekunden-Röntgenquelle durch die (110) Bragg-Reflexion von einem  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristall räumlich aufgespalten (Intensitätsverhältnis:  $\overline{n_{K\alpha 2}}/\overline{n_{K\alpha 1}} \approx 0.5$ ). Für  $d_{\text{pix}} = 0$  stammt der Photonenfluss zwischen den beiden Linien nahezu aus dem identischen Raumwinkel. Für  $d_{\text{pix}} = 1, 2, \dots$  nimmt der Abstand zwischen den Raumwinkeln zu. Ist für den Korrelationskoeffizienten  $\varrho_{A,B}$  oder die Fehlergröße des Verhältnisses  $\Delta I/I$  des Photonenflusses eine Abhängigkeit vom Abstand  $d_{\text{pix}}$  zu beobachten, so könnte dies auf die Präsenz von Raumwinkelfluktuations hindeuten.

gleicher Höhe ( $d_{\text{pix}} = 0$ ) gekennzeichnet. Sind Raumwinkelfluktuations präsent, so wären die Intensitätsschwankungen eines Raumwinkels ( $d_{\text{pix}} = 0$ ) für beide charakteristischen Linien in jedem Laserschuss korreliert. Wird der zeitlich sequentiell gemessene Photonenfluss desselben Raumwinkels, d.h.  $n_{K\alpha 2}$  in Relation zu  $n_{K\alpha 1}$  gesetzt, so müsste im Gegensatz zu verschiedenen Raumwinkeln ( $d_{\text{pix}} \neq 0$ ) eine Zunahme der Korrelation bzw. eine Abnahme der Fehlergröße festzustellen sein. Ist dagegen keine Abhängigkeit von  $d_{\text{pix}}$  zu beobachten, so sind die Raumwinkelfluktuations auf einer Schuss-zu-Schuss-Basis von vernachlässigbarem Ausmaß.

Ein Vorläufer dieses Testexperiments konnte mit Hilfe des Dectris Flächendetektors realisiert werden. Die Auswertung des zeitlich sequentiell gemessenen Photonenflusses zwischen zwei Abschnitten, d.h. zwischen der Pixelreihe der  $\text{Cu } K_{\alpha 2}$ -Linie und der Pixelreihe der  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ -Linie (jeweils fünf horizontal benachbarte Pixel), erfolgt nach dem in Kapitel IV.5.1 beschriebenen Verfahren. Der Korrelationskoeffizient  $\varrho_{A,B}$  wird nach der Gleichung IV.16 berechnet und das Signal ist nach Gleichung IV.18 mit  $N_{\text{ex}} = n_{K\alpha 2}$  und  $N_0 = n_{K\alpha 1}$  definiert, wobei die Signalstärke  $\Delta I/I \approx -66\%$  das  $\sim 2:1$  Intensitätsverhältnis der spontanen Fluoreszenz zwischen den charakteristischen Linien widerspiegelt. Diese Berechnung erfolgt für alle möglichen Permutationen, d.h. für alle Pixelreihen desselben Raumwinkels, die sich auf gleicher Höhe befinden ( $d_{\text{pix}} = 0$ ) und für alle möglichen Kombinationen, die den gleichen Abstand ( $d_{\text{pix}} = 1, 2, \dots$ ) zwischen den Pixelreihen aufweisen. Bei der Berechnung aller möglichen Kombinationen wird auf einen identischen Photonenfluss geachtet, sodass eine Variation auf-

grund der totalen Anzahl der berücksichtigten Photonen auszuschließen ist. In der Abbil-



**Abbildung IV.14:** Relative Änderung der Fehlerbalkengröße des Signals  $\Delta I/I$  (schwarz) und des Korrelationskoeffizienten  $\varrho_{A,B}$  (orange, rechte Achse) berechnet zwischen dem zeitlich sequentiell gemessenen Photonenfluss der Pixelreihe der  $\text{Cu } K_{\alpha 2}$ -Linie zur  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ -Linie als Funktion des Abstands der Pixelreihen  $d_{\text{pix}}$  in Abbildung IV.13. Für eine geringen Abstand zwischen den Pixelreihen  $d_{\text{pix}} \leq 2$ , d.h. für den Photonenfluss aus nahezu dem gleichem Raumwinkel, ist eine sehr geringe Reduzierung der Fehlerbalkengröße und eine leichte Erhöhung des Korrelationskoeffizienten  $\varrho_{A,B}$  auszumachen, was als Präsenz der Raumwinkelfluktuationen gedeutet werden kann.

Abbildung IV.14 ist die Änderung des Korrelationskoeffizienten  $\varrho_{A,B}$  und der Fehlerbalkengröße relativ zum Mittelwert in Abhängigkeit von  $d_{\text{pix}}$  dargestellt, wobei die Resultate aller Möglichkeiten mit derselben Distanz  $d_{\text{pix}} = 0, 1, 2, \dots$  zusammengefasst werden. Für eine kleine Distanz zwischen den Pixelreihen  $d_{\text{pix}} \leq 2$  und insbesondere für  $d_{\text{pix}} = 0$  ist eine Zunahme der Korrelation des Photonenflusses sowie eine geringfügige Reduktion der Fehlerbalkengröße auszumachen. Für  $d_{\text{pix}} > 3$  ist die Korrelation des Photonenflusses zwischen den unterschiedlichen Raumwinkeln im Rahmen des Fehlers dieser Testmessung unabhängig von der Distanz  $d_{\text{pix}}$ . Diese Erhöhung des Korrelationskoeffizienten und die Verringerung des Fehlers durch eine Abnahme der Intensitätsschwankungen desselben Raumwinkels deutet auf die geringfügige Präsenz der in Kapitel IV.3 auf S. 65 beschriebenen Raumwinkelfluktuationen hin.

Für die gewählte experimentelle Geometrie mit einem Abstand zwischen Quelle und Probe sowie zwischen Probe und Detektor von jeweils  $\sim 500$  mm lässt sich abschätzen, dass die typische Größe der Intensitäts-„Specklemuster“ um mindestens vier Größenordnungen kleiner ist als das  $0.7^\circ \times 0.7^\circ$  Sammelvermögen der Montel-Röntgenoptik (Kapitel III.4 auf S. 45), welche für zeitaufgelöste Experimente verwendet wird. Durch diesen enormen Größenunterschied zwischen dem „Specklemuster“ und dem Sammelvermögen der Röntgenoptik wird bereits während eines Röntgenimpulses über die räumlichen Intensitätsschwankungen gemittelt. Die minimale Effektgröße und die räumliche Mittelung der Röntgenoptik (vgl. Abbildung IV.4 auf S. 68) machen den Einfluss auf das SNR der gemessenen Transienten im Vergleich zu anderen Schuss-zu-Schuss-basierten Intensitätsschwankungen vernachlässigbar.

In dieser vorläufigen Betrachtung ist zu beachten, dass es sich lediglich um eine Abschätzung handelt. Der verwendete Dectris Flächendetektor erlaubt durch die limitierte Ausleserate nur eine Aufnahme von 37 zeitlich gemittelten Röntgenimpulsen, ist aber aufgrund der Größe, der kompakten Anordnung der Pixel, der exzellenten Punktspreizfunktion und der Fähigkeit einzelne  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -Photonen mit einer hohen Quanteneffizienz zu messen (siehe Kapitel III.5 auf S. 50) trotzdem für diese Abschätzung geeignet. Für eine vollständige und quantitative Charakterisierung wäre jedoch eine Schuss-zu-Schuss-Messung mit mehreren Amptek pin-Dioden-Detektoren oder einem Dectris Flächendetektor mit einer kHz-Ausleserate erforderlich, sodass die Mittelung über zeitlich völlig unkorrelierte Ereignisse ausgeschlossen wird. In der vorliegenden experimentellen Geometrie wäre für eine Positionierung von zwei pin-Dioden-Detektoren auf gleicher Höhe zwischen ihnen ein 15 mm Mindestabstand notwendig [282, 283]. Für eine ausreichende räumliche Separation der charakteristischen  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ - und  $K_{\alpha 2}$ -Linien mit Hilfe der (110) Bragg-Reflexion wäre ein im aktuellen experimentellen Aufbau nicht realisierbarer Abstand ( $> 5 \text{ m}$ ) zwischen Probe und Detektoren erforderlich. Zusätzlich wäre eine Charakterisierung für einen höheren mittleren Photonenfluss hilfreich, da der hier betrachtete Fall mit einem mittleren Photonenfluss von  $\overline{n_{K_{\alpha 2}}} \approx 0.0012 \text{ Photonen / Schuss / Pixel}$  und  $\overline{n_{K_{\alpha 1}}} \approx 2 \overline{n_{K_{\alpha 2}}}$  ohnehin sehr nahe am Schrotrauschen der Poisson-Statistik einzuordnen ist.

## V Verschiebestrom induzierte Deformationswellen in $\text{LiNbO}_3$

In den vorgehenden Kapiteln wurden alle Werkzeuge vorgestellt, um die zentrale wissenschaftliche Fragestellung der vorliegenden Arbeit zu untersuchen. In dem ferroelektrischen Prototyp-Material Lithiumniobat soll der dominante Kopplungsmechanismus von einer schnellen, optischen Interband-Anregung des elektronischen Systems und der Erzeugung von akustischen Phononen im Kristallgitter untersucht werden. Hierbei soll mit Hilfe von optischen Femtosekunden-Lichtimpulsen in der Nähe der Oberfläche eine räumlich möglichst homogene, dennoch anisotrope mechanische Spannung im Kristall induziert werden. Eine solch homogene mechanische Spannung führt zur Erzeugung von akustischen Deformationswellen, die sich von der Kristalloberfläche entlang der Flächennormale mit der Schallgeschwindigkeit in das Kristallinnere bewegen. Die Femtosekunden-Röntgenbeugung, mit der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen den optischen Anrege- und Röntgen-Abfrage-Impulsen, soll genutzt werden, um den Typ der Deformationswelle, sowie deren Amplitude und Ausbreitungsgeschwindigkeit zu charakterisieren. Anhand der gezogenen Rückschlüsse werden wiederum detailliert Information über die vorherrschenden Kopplungsmechanismen offenbart. Hierbei soll insbesondere eine Antwort auf den Zusammenhang zwischen der Laserpolarisation in Relation zu den Kristallachsen und dessen Ursache gefunden werden, insofern sich der Verschiebestrom (*shift current*) als dominanter Kopplungsmechanismus herausstellt. Alle für das strategische Konzept relevanten Aspekte werden in den folgenden Abschnitten im Detail diskutiert.

Dazu gehören:

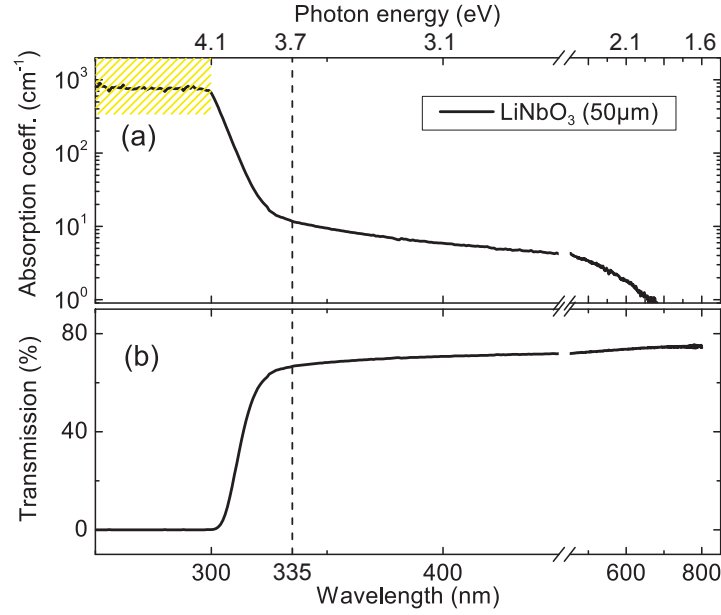
- Für eine möglichst hohe Anregungsdichte und einen möglichst langandauernden Verschiebestrom mit großer Amplitude sollen die Möglichkeiten der optimalen Anregung durch lineare und nichtlineare Absorption untersucht werden. Hierbei ist der räumliche Überlapp zwischen den Volumina der Anrege- und Abfrage-Impulse ebenso wichtig, wie die potentielle makroskopische elektrische Polarisation  $\mathbf{P}$ , die aus dem Zeitintegral über den  $\mathbf{J}_{\text{SC}}(t)$  resultiert. Hierbei ist aus Kapitel II.2 auf S. 11 bekannt, dass in  $\text{LiNbO}_3$  ein Zwei-Photonen-Verschiebestrom existiert und sich das Material durch eine Zwei-Photonen-Absorption elektronisch anregen lässt.
- Führt der Verschiebestrom zu einer Umverteilung der Elektronendichte innerhalb der Einheitszelle, so sind kleine und ultraschnelle Änderungen der gebeugten Intensität bzw. des Strukturfaktors zu erwarten. Hierzu werden zunächst die experimentellen Ergebnisse der zeitaufgelösten Einkristall- und Pulver-Röntgenbeugung vorgestellt.

- In einem deutlich längeren Zeitintervall von bis zu einer Nanosekunde können zusätzlich Signale mit sehr großer Amplitude beobachtet werden. Die Zeitskala und die Form der transienten Reflektivitätsänderung ist für die Propagation von akustischen Deformationswellen charakteristisch. Für den verfügbaren Photonenfluss der Röntgenquelle bietet die hohe Signalstärke ( $\sim 10\%$ ) eine exzellente Möglichkeit, um die akustischen Deformationswellen in Abhängigkeit der Laserpolarisation und der kristallographischen Achsen zu studieren. Aufgrund der starken piezoelektrischen Eigenschaften von  $\text{LiNbO}_3$  ist zu erwarten, dass die Präsenz eines Verschiebestroms eine makroskopische elektrische Polarisation  $\mathbf{P}$  erzeugt, welche durch die piezoelektrische Wechselwirkung an das Kristallgitter koppeln kann.
- Zur Beschreibung der integralen Reflektivitätsänderung eines Einkristalls aufgrund der Propagation einer Deformationswelle wird eine Modellierung mit Hilfe der dynamischen Beugungstheorie und dem Darwin Formalismus durchgeführt. Zum besseren Verständnis der Diskrepanz zwischen der Signalstärke der experimentellen Messwerte und dem berechneten Modell eines perfekten Einkristalls wird zusätzlich die Propagation von Deformationswellen in einem imperfekten Kristall simuliert.
- Die Transienten der integralen Reflektivitätsänderung der (110) Bragg-Reflexion in Abhängigkeit der Laserpolarisation werden vorgestellt. In einem unabhängigen Experiment wird die Änderung des Netzebenenabstands bestimmt, indem die Verschiebung der Bragg-Reflexion anhand von zeitabhängigen *rocking curves* untersucht wird. Hierdurch kann die Amplitude verifiziert und das Vorzeichen der Deformation bestimmt werden.
- Zur Bestimmung des dominanten Kopplungsmechanismus erfolgt eine Abschätzung der Deformationsamplitude, welche durch die anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung oder das elektronische Deformationspotential erzeugt werden könnte. Weiterhin wird zur Unterscheidung der Kopplungsmechanismen die Symmetrie des Verschiebestroms und des piezoelektrischen Tensors mit den möglichen Phononmoden mit der Gruppengeschwindigkeit parallel zur Flächennormalen der  $[1,1,0]$ -Bragg-Ebenenschar (x-Achse) diskutiert.

## V.1 Optische Anregung von $\text{LiNbO}_3$

In der Abbildung V.1(a) ist der gemessene lineare Absorptionskoeffizient und in (b) das Transmissionsspektrum des  $d_{\text{LNB}} = 50 \mu\text{m}$  dicken  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristalls dargestellt. Die vertikale schwarze Linie kennzeichnet die aus der Literatur bekannte elektronische Bandlücke ( $E_{\text{gap}} = 3.7 \text{ eV}$ ) von undotiertem, kongruenten  $\text{LiNbO}_3$ . Die Messung wurde bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck durchgeführt und stimmt gut mit den Absorptionskoeffizienten einer kongruenten Kristall-Komposition überein [80, 81, 315].

Für die lineare Absorption von Licht wird die Abnahme der Intensität  $I$  als Funktion der



**Abbildung V.1:** (a) Absorptionskoeffizient und (b) Transmissionsspektrum des 50  $\mu\text{m}$  dicken LiNbO<sub>3</sub>-Einkristalls. Die vertikale schwarze Linie kennzeichnet die elektronische Bandlücke  $E_{\text{gap}} = 3.7 \text{ eV} \cong 335 \text{ nm}$  von undotiertem, kongruenten LiNbO<sub>3</sub> [80, 81, 315]. Der Absorptionskoeffizient für den Spektralbereich unterhalb von  $\sim 300 \text{ nm}$  (gelb schraffiert) spiegelt nicht den wahren Wert wider, da der dynamische Auflösungsbereich des verwendeten Spektrometers (Perkin Elmer Lambda 2S UV/VIS) unzureichend ist.

Eindringtiefe  $x$  mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  und den Reflektionsverlusten ( $R_1$ ) an den Grenzflächen durch das Lambert-Beersches Gesetz beschrieben [316]:

$$I_{\text{lin}}(x) = (1 - R_1) \cdot I_{\text{peak}} \exp(-\alpha x) \quad (\text{V.1})$$

Für Anrege-Abfrage-Experimente ist die Anpassung der Volumina der optischen Anregung und der abfragenden Röntgenstrahlung von extremer Wichtigkeit. Im Falle des verwendeten Titan:Saphir-Lasersystems eignen sich die Fundamentale (Drei-Photonen-Absorption von 1.5 eV) oder Vielfache dieser Frequenz, wie z.B. Zwei-Photonen-Absorption von 3.1 eV oder resonante, lineare Absorption von 4.5 eV, die sich mittels nichtlinearer Frequenzmischungsprozesse ausreichend effizient erzeugen lassen. Die hohe Umwandlungseffizienz wird aufgrund der vorgegebenen Fokusgröße der Röntgenstrahlung benötigt, da nur so eine ausreichend hohe Peakintensität  $I_{\text{peak}}$  innerhalb des Kristalls zur Anregung zur Verfügung steht.

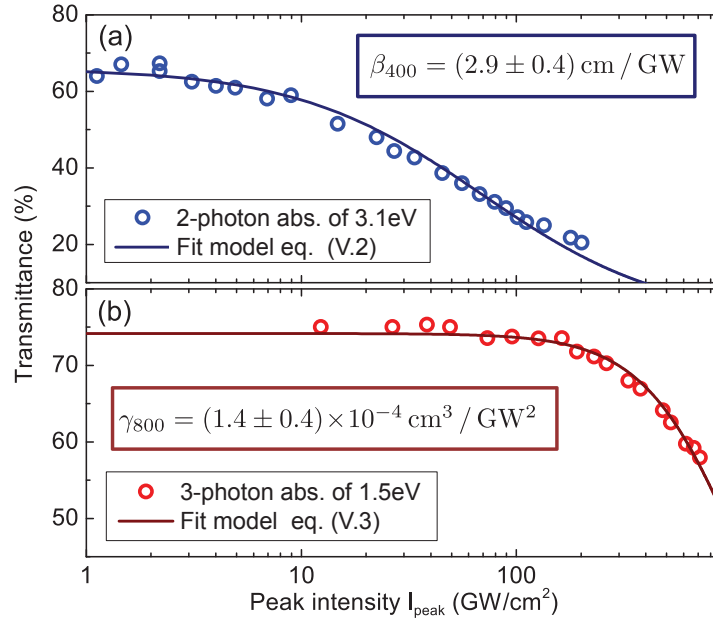
Um die Zweckmäßigkeit einer Multi-Photonen-Anregung des LiNbO<sub>3</sub>-Kristalls abzuschätzen, wird die Transmission in Abhängigkeit der Peakintensität, d.h. der Intensität nach Eintritt innerhalb des Kristalls, für die 400 nm und 800 nm Strahlung bestimmt. Die Abnahme der Intensität  $I$  als Funktion der Eindringtiefe  $x$  aufgrund einer Multi-Photonen-Absorption wird durch die Gleichungen V.2 und V.3 mit den zugehörigen Zwei- und Drei-Photonen-

Absorptionskoeffizienten ( $\beta_{400}$ , bzw.  $\gamma_{800}$ ) beschrieben.

$$I_{2\text{Phts}}(x) = (1 - R_2) \cdot \frac{I_{\text{peak}}}{1 + \beta_{400} I_{\text{peak}} x} \quad (\text{V.2})$$

$$I_{3\text{Phts}}(x) = (1 - R_3) \cdot \frac{I_{\text{peak}}}{\sqrt{1 + 2 \gamma_{800} I_{\text{peak}}^2 x}} \quad (\text{V.3})$$

Die Reflektionsverluste an den Grenzflächen werden durch die Faktoren  $R_2$  bzw.  $R_3$  berücksichtigt. Die Messwerte sind in Abbildung V.2 als blaue (400 nm) und rote Kreise (800 nm)



**Abbildung V.2:** Transmission der Anregungs-Impulse durch den 50 µm dicken LiNbO<sub>3</sub>-Kristall in Abhängigkeit der Peakintensität der 400 nm (a, blaue Kreise) bzw. 800 nm (b, rote Kreise) Lichtimpulse. Anhand der Gleichung V.2 und Gleichung V.3 können die Multi-Photonen-Absorptionskoeffizienten  $\beta_{400}$  und  $\gamma_{800}$  bestimmt werden. Die beste Übereinstimmung von den Messdaten und den Modellen wird mit Hilfe der durchgezogenen Linien illustriert.

aufgetragen. Mit Hilfe von Anpassungskurven mit  $x = d_{\text{LNB}} = 50 \mu\text{m}$  können die Multi-Photonen-Absorptionskoeffizienten ( $\beta_{400}$ , bzw.  $\gamma_{800}$ ) bestimmt werden. Die Resultate sind in Tabelle V.1 zusammen mit den aus der Literatur bekannten Werten aufgelistet. Der Fehler für die Bestimmung von  $\beta_{400}$  und  $\gamma_{800}$  wird abgeschätzt und ist in beiden Fällen durch den Strahldurchmesser dominiert, da dieser quadratisch in die Peakintensität eingeht.

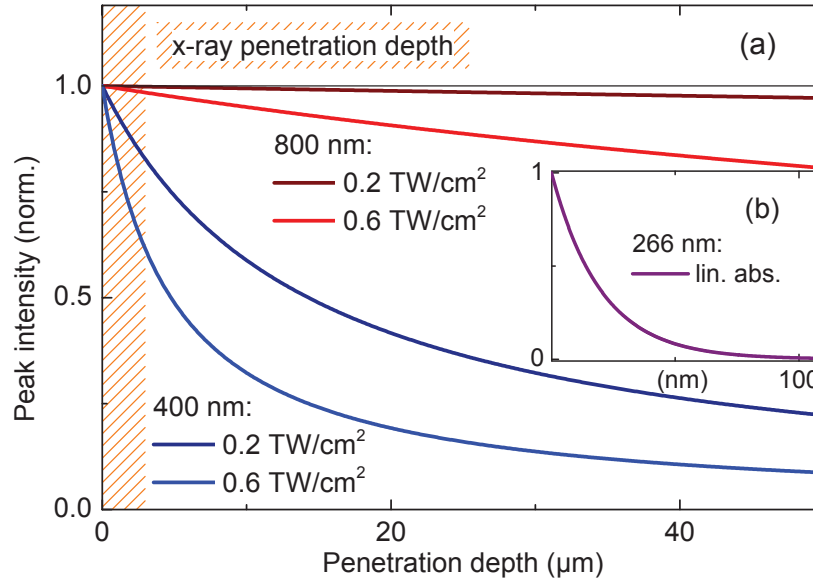
Um den Nutzen einer Multi-Photonen-Anregung abzuschätzen, kann das in Abbildung V.3 approximierte Intensitätsprofil  $I(x)$  in Abhängigkeit der Eindringtiefe  $x$  innerhalb des LiNbO<sub>3</sub>-Kristalls für eine lineare oder Multi-Photonen-Absorption betrachtet werden. Da das Eindringprofil der Multi-Photonen-Absorption durch die Peakintensität beeinflusst wird, ist dieses beispielhaft für zwei typische Peakintensitäten (0.2 und 0.6 TW / cm<sup>2</sup>) dargestellt. Hierbei stellt der höhere Wert einen Wert etwas unterhalb der Zerstörschwelle von LiNbO<sub>3</sub> dar, welcher in der späteren Diskussion experimentell bestimmt wird. Dieser erlaubt eine Anregung



	Experiment	Literatur	Einheit
Zwei-Photonen Abs. ( $\beta_{400}$ )	$(2.9 \pm 0.4)$	$\beta_{388} \approx 3.5$ [83]	$\text{cm}^1 / \text{GW}^1$
Drei-Photonen Abs. ( $\gamma_{800}$ )	$(1.4 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	—	$\text{cm}^3 / \text{GW}^2$

**Tabelle V.1:** Experimentell bestimmte Multi-Photonen-Absorptionskoeffizienten für 400 nm und 800 nm Laserstrahlung ( $\beta_{400}$ , bzw.  $\gamma_{800}$ ) unter Verwendung der Gleichung V.2 und Gleichung V.3 im Vergleich zu den aus der Literatur bekannten Werten.

des Kristalls, ohne dass ein permanenter Schaden der Oberfläche innerhalb weniger Minuten zu beobachten ist. Ein konservativer Wert für die Peakintensität ist  $0.2 \text{ TW} / \text{cm}^2$  und ermöglicht eine gleichbleibende und reversible Anregung des Kristalls. In erster Näherung illustriert die Abnahme der Intensität ebenfalls die deponierte Energie in der jeweiligen Kristallschicht, sodass sich das Anregungsprofil innerhalb des Kristalls durch  $I_{\text{peak}}$  geringfügig modifizieren lässt.



**Abbildung V.3:** Intensitätsprofil als Funktion der Eindringtiefe in einem  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall für Multi-Photonen-Absorption (Gleichung V.2 und V.3) für 800 nm bzw. 400 nm Strahlung (b) Lineare Absorption (Gleichung V.1) von 266 nm Licht. Der orange schraffierte Bereich kennzeichnet die durch Absorption und Extinktion bestimmte Eindringtiefe der  $\text{Cu } K_\alpha$ -Röntgenstrahlung.

In Abhängigkeit von der gewählten Bragg-Reflexion dringt die  $\text{Cu } K_\alpha$ -Röntgenstrahlung aufgrund von Absorption und Extinktion nur bis zu  $\sim 1 \mu\text{m}$  weit in den Kristall ein. Die Extinktionslänge ist typischerweise von der Mosaizität und der Amplitude des Strukturfaktors einer Bragg-Reflexion abhängig und kann mit Hilfe des Darwin-Formalismus (Details im Anhang C auf S. 147) abgeschätzt werden. Für die (110) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  beträgt diese nur  $\sim 0.7 \mu\text{m}$  und ist somit um etwa eine Größenordnung kleiner als die Absorptionslänge (vgl. Abbildung II.10(b) auf S. 30).

Das Eindringprofil der 266 nm Strahlung mit einem Absorptionskoeffizienten von  $\alpha_{266} \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$  ist in der Abbildung V.3(b) gezeigt [80, 317]. Für die lineare Absorption wird die gesamte Impulsenergie innerhalb weniger als 100 nm deponiert. Die Volumina der Anrege- und Abfrage-Impulse sind in diesem Fall nur unzureichend aneinander angepasst, sodass lineare Absorption nicht für dieses Experiment geeignet ist.

Ein deutlich besserer räumlicher Überlapp zwischen dem angeregten und dem abgefragten Volumen lässt sich durch die Multi-Photonen-Anregung erreichen. Die Abnahme der Intensität für 400 nm Strahlung bei einer Peakintensität (dunkelblaue Linie) von  $0.2 \text{ TW / cm}^2$  via Zwei-Photonen-Absorption bietet den besten Überlapp der Volumina. In diesem Fall wird ein Großteil der Energie im Bereich der ersten  $\sim 5 \mu\text{m}$  deponiert. Im Vergleich zur Drei-Photonen-Absorption (dunkelrote Linie) erhält das abgefragte Volumen eine entscheidend höhere Anregungsdichte. Für eine äquivalente Anregungsdichte via Drei-Photonen-Absorption müsste eine Peakintensität oberhalb der Zerstörschwelle gewählt werden. Zur optischen Anregung von LiNbO<sub>3</sub> wird daher in den folgenden Experimenten die Zwei-Photonen-Absorption der 400 nm Strahlung verwendet.

### V.1.1 Anregung via Zwei-Photonen-Absorption

Wie schon im Grundlagenkapitel II.2 beschrieben, lässt sich LiNbO<sub>3</sub> via Zwei-Photonen-Absorption optisch anregen und verfügt über einen Zwei-Photonen-Verschiebestrom [23]. Hierbei ist die damit verbundene makroskopische elektrische Polarisierung  $\mathbf{P}$  proportional zum Zeitintegral über den Verschiebestrom  $\mathbf{J}_{\text{SC}}(t)$ .

$$\mathbf{P} \propto \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{J}_{\text{SC}}(t) dt \quad (\text{V.4})$$

Im Folgenden wird gezeigt, dass eine Zerstörung der optischen Transparenz des LiNbO<sub>3</sub>-Kristalls dominant durch eine zu hohe optische Intensität und nicht aufgrund der erzeugten internen Polarisierung verursacht wird. Für eine gegebene Peakintensität ist  $\mathbf{P}$  umso höher, desto länger der Anrege-Laserimpuls und damit der Verschiebestrom andauert. Hierbei erlaubt die hohe Umwandlungseffizienz der zweiten Harmonischen zusammen mit der verfügbaren Impulsenergie und der Fokusgröße der Röntgenstrahlung eine zeitliche Verbreiterung der Anrege-Impulse. Für die Verbreiterung der Anrege-Impulse kommen unterschiedliche Varianten in Frage, die auf dem Prinzip der chromatischen Dispersion beruhen oder durch eine Reduzierung der spektralen Breite erreicht werden können. Für den letztgenannten Fall (ohne Dispersionseffekte) ergibt sich unter Annahme eines gaußförmigen Spektrums ein ebenso gaußförmiger Laserimpuls in der Zeitdomäne. Die Impulsdauer  $\Delta t$  ist über eine Fourier-Transformation mit der spektralen Breite  $\Delta \nu$  durch das sogenannte Zeit-Bandbreite-Produkt verknüpft und veranschaulicht die Notwendigkeit eines breiten Spektrums zur Erzeugung ul-

trakurzer Laserimpulse [134, 318].

$$\Delta t \Delta \nu = \frac{2 \ln 2}{\pi} = 0.441 \quad (\text{V.5})$$

Umgekehrt lassen sich ultrakurze Laserimpulse demzufolge zeitlich verlängern, indem die Breite des Spektrums eingeschränkt wird.

### V.1.2 Erzeugung der zweiten Harmonischen & Impulsverbreiterung

Wie im vorhergehenden Abschnitt V.1 beschrieben wurde, ist es zur optischen Anregung von LiNbO<sub>3</sub> via Zwei-Photonen-Absorption zwingend erforderlich, ultrakurze Lichtimpulse mit der Photonenenergie  $E_{\text{SH}} \approx 3.1 \text{ eV}$  zu generieren. Die Erzeugung der zweiten Harmonischen (SH,  $\lambda_{\text{SH}} = 400 \text{ nm}$ ) lässt sich für das verwendete Titan:Saphir-Lasersystem ( $\lambda_{\text{F}} \approx 800 \text{ nm}$ , Details siehe Kapitel III.2 auf S. 39) durch nichtlineare Frequenzkonversion der Fundamentalen (F) mit Hilfe eines  $\beta$ -Bariumborat (BBO) Kristalls erreichen [319, 320]. Zur optimalen Anregung muss der Frequenzkonversionsprozess sehr effizient und aufgrund des begrenzten Raumes in der Experimentierzone möglichst kompakt realisierbar sein. Zudem sollen sich die Anrege-Impulse für einen möglichst großen Verschiebestrom zeitlich verlängern lassen.

Die Impulsdauer der SH lässt sich direkt im Frequenzmischungsprozess beeinflussen oder nach einer effizienten Erzeugung durch weitere Optiken verlängern. Wie im Anhang A auf S. 143 beschrieben wird, ist die Phasen- und Gruppengeschwindigkeit in einem Medium im Allgemeinen von der Frequenz des Lichtes abhängig. Der Unterschied der Gruppengeschwindigkeiten der Fundamentalen und der SH beträgt für BBO:  $GVM_{\text{BBO}} \approx 200 \text{ fs/mm}$  [321]. Dies führt zur zeitlichen Verbreiterung der optischen Anrege-Impulse, die für einige mm dicke nichtlineare Kristalle von der idealen gaußförmigen Form abweichen und ein ausgeprägtes Plateau besitzen können. Ergänzend hierzu verringert sich die spektrale Bandbreite der SH aufgrund der chromatischen Dispersion in BBO. Hierbei löschen sich die Spektralkomponenten in der Umgebung der halben Wellenlänge  $\lambda_{\text{SH}}$  durch destruktive Interferenz und durch eine fehlende Phasenanpassung aus. Folglich wird nur die Zentralwellenlänge der Fundamentalen mit hoher Effizienz konvertiert, sodass eine intrinsische Verbreiterung der Anrege-Impulse entsprechend Gleichung V.5 erfolgt. Die chromatische Dispersion ist von der Länge des nichtlinearen Mediums abhängig, sodass der Effekt umso ausgeprägter ist, desto länger der Kristall ist. Zwar bietet diese Methode die kompakteste Realisierung, da die Impulsverbreiterung der SH ausschließlich von der Kristalldicke anhängig ist. Aufgrund der fehlenden Anpassungsmöglichkeit wird diese Variante jedoch nicht realisiert.

Eine deutlich bessere Kontrolle über die Impulsdauer kann durch die räumliche Trennung der Spektralkomponenten mit Hilfe von Gitter- oder Prismen-Paare erzielt werden [134, 322]. Hierbei kann in Analogie zur zuvor beschriebenen Methode die Breite des Spektrums durch einen Spalt reduziert werden. Nachteilig ist, dass hierdurch ebenfalls die verfügbare Impulsenergie abnimmt. Alternativ kann die räumliche Aufspaltung des Spektrums zur Einführung

eines linearen und quadratischen *chirps* genutzt werden, welche auf dem Weglängen- bzw. dem Propagationsdauerunterschied der verschiedenen Spektralkomponenten beruht [323]. Zwar ermöglicht diese Methode eine hohe Energie und eine kontinuierliche Einstellbarkeit der Anrege-Impulsdauer, jedoch wird im hierzu vorgestellten experimentellen Aufbau eine nicht realisierbare optische Wegstrecke benötigt.

Die für dieses Experiment gewählte Variante besteht aus einem sehr effizienten nichtlinearen Frequenzmischungsprozess in einem  $d_{\text{BBO}} = 250 \mu\text{m}$  dünnen BBO-Kristall und einer anschließenden Verbreiterung der Impulsdauer durch den Einsatz verschieden dicker optischer Fenster als dispersive Medien. Der Aufbau zur Erzeugung der Anrege-Impulse wird in Abbildung III.1 auf S. 35 skizziert. Zur Erzeugung der SH wird die negative Doppelbrechung (Typ-I Phasenanpassung (*extraordinary* (eo), *ordinary* (o), *ordinary* (o)) des BBO-Kristalls genutzt, welcher über einen sehr weiten Spektralbereich von  $\lambda_{\text{BBO}} = 190 - 3300 \text{ nm}$  transparent ist [324]. Die Phasenanpassung zwischen der Fundamentalen und der SH mit den jeweiligen Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  erfolgt entsprechend der Gleichung V.6 für  $\Delta\mathbf{k} \approx 0$ , wobei der Kristall entsprechend seiner Kristallachsen mit  $\Theta_{\text{BBO}} = 29.2^\circ$  und  $\phi_{\text{BBO}} = 0.0^\circ$  geschnitten ist [320, 324, 325].

$$\mathbf{k}_3(\lambda_{\text{SH}}, \text{eo}) = \mathbf{k}_1(\lambda_{\text{F}}, \text{o}) + \mathbf{k}_2(\lambda_{\text{F}}, \text{o}) \quad (\text{V.6})$$

Hierbei sind  $\lambda_{\text{F}}$  bzw.  $\lambda_{\text{SH}}$  sind die Wellenlänge der Fundamentalen bzw. der zweiten Harmonischen. Entsprechend der Abbildung III.1 auf S. 35 kann die Impulsenergie der Fundamentalen durch die Kombination einer  $\lambda/2$  Quarz-Verzögerungsplatte mit einem Dünnschicht-Polarisator mit hohem Extinktionsverhältnis (1:1000) zwischen  $E_{800} = 0 - 800 \mu\text{J}$  variiert werden. Die für eine effiziente nichtlineare Frequenzkonversion benötigte Peakintensität wird durch ein galiläisches Linsenteleskop erreicht, indem der Strahldurchmesser der Fundamentalen auf etwa 1 mm reduziert wird. Zusätzlich wird dadurch gewährleistet, dass der Laserstrahl durch den mechanischen Chopper nicht partiell blockiert wird. Die Impulsenergie der SH kann somit zwischen  $E_{400} = 0 - 250 \mu\text{J}$  variiert werden, was zu einer Konversionseffizienz von  $\sim 30\%$  korrespondiert.

Optisches Material	Saphir	BK7	SiO <sub>2</sub> (FS)	BaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>
$GVD(\lambda_{\text{SH}})$ (fs <sup>2</sup> / mm)	150	122	100	90	70	50

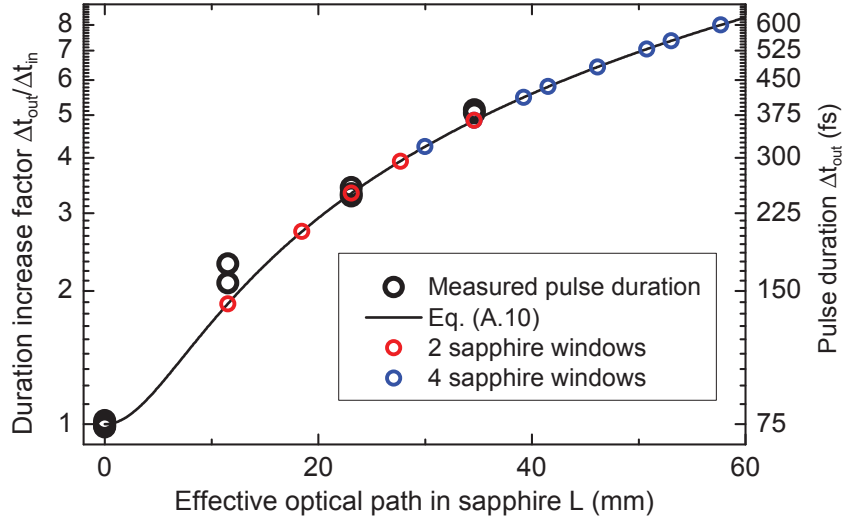
**Tabelle V.2:** Übersicht der Dispersionseigenschaften verschiedener optischer Materialien im transparenten Spektralbereich der Zentralwellenlänge der SH ( $\lambda_{\text{SH}}$ ) [321].

Im Anschluss an die effiziente Frequenzkonversion wird die Variabilität der Anrege-Impulsdauer durch verschieden dicke, optische Fenster angepasst. Berücksichtigt man den  $GVM_{\text{BBO}}$  (Gleichung A.12 auf S. 144) sowie die Phasenanpassungsbandbreite von  $\Delta\lambda_{\text{BBO}} = 19 \text{ nm}$  für die verwendete BBO-Kristalldicke, so lässt sich die initiale Impulsdauer der SH auf  $\Delta t_{\text{SH}} = 70 \text{ fs}$  abschätzen [324]. Die Tabelle V.2 bietet eine Übersicht der  $GVD$  (Gleichung A.8 auf S. 144) optisch Materialien im Spektralbereich der SH.

Aufgrund der relativ hohen Werte für die optischen Zerstörschwelle [326, 327], die elektronischen Bandlücke von  $E_{\text{gap sap}} \approx 7.3 \text{ eV}$  [328] und für die  $GVD_{\text{sap}}$  sowie des geringen Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten  $\beta_{2\text{Ph sap}} < 0.01 \text{ cm/GW}$  [329] ist Saphir das bevorzugte Material. Zur Variation der Impulsdauer stehen jeweils zwei der 5, 8, 10, 12, 15 mm starken Saphir-Fenster zur Verfügung. Die Richtung und die Translation des Laserstrahls bleibt beim Einbringen der Fenster in den Strahlengang unverändert, wenn zwei gleich-dicke Fensterpaare entsprechend der Abbildung III.1 auf S. 35 in den Strahlengang gebracht werden, die zueinander unter dem doppelten Brewster-Winkel  $2\alpha_{\text{B sap}} = 2 \times 61.0^\circ$  aufgestellt werden [330, 331]. Diese sind somit sehr leicht auszutauschen und die Transmission der Fundamentalen (s-polarisiert) wird an den vier Luft-Glas-Grenzflächen auf weniger als 30% reduziert. Damit der  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall keine Beeinflussung durch die Fundamentalen erfährt, befinden sich vor und hinter dem optischen Fenster-Paar jeweils zwei dichroitische Spiegel mit hoher Reflektivität und geringem *chirp* ( $< 20 \text{ fs}^2$ ) für die SH ( $\text{HR}_{45^\circ, 375-425 \text{ nm}} > 99.8\%$ ) sowie hoher Transmission für die Fundamentale ( $\text{HT}_{45^\circ, 520-940 \text{ nm}} < 2\%$ ). Das Fensterpaar wird zwischen den dichroitischen Spiegeln positioniert, damit die Intensität der Fundamentalen so stark abgeschwächt wird, dass keine nichtlinearen Effekte auftreten.

Zusätzlich wird sichergestellt, dass in Saphir im Bereich der verwendeten Peakintensität keine nichtlinearen Effekte, wie z.B. Weißlichterzeugung via Selbstphasenmodulation [332, 333] oder die Selbstfokussierung durch den Kerr-Linsen-Effekt [334, 335] auftreten. Besonders schädlich wären erzeugte Spektralkomponenten im UV mit Photonenenergien oberhalb der Bandlücke von  $\text{LiNbO}_3$ . Entsprechend der Abbildung V.3 auf S. 97 würden diese innerhalb weniger  $(\alpha_{266})^{-1} \approx 100 \text{ nm}$  absorbiert werden und damit die Schadensschwelle herabsetzen [317]. Selbst eine geringe Intensität der UV-Strahlung würde die Kristalloberfläche schädigen und damit die Einkopplung der SH unterbinden oder durch Beugung an einem Defekt weiter vorantreiben. Im Fall der Weißlichterzeugung im Bereich der maximalen Impulsenergie der Fundamentalen oder SH wird das Spektrum aufgrund der stark beschränkten Reflektivität der dichroitischen Spiegel trotzdem ausreichend gereinigt.

Die Impulsdauer wird über die Wahl der Saphir-Fensterdicke variiert, wobei die effektive optische Weglänge  $L$  durch den Brewster-Winkel bestimmt wird. Der Impulsverbreiterungsfaktor und die Impulsdauer können unter Berücksichtigung des Spektrums der SH (Abbildung B.2(b) auf S. 146) nach Gleichung A.4 auf S. 143 in Abhängigkeit von  $L$  in Saphir berechnet werden. Diese Abhängigkeit wird in Abbildung V.4 mit Hilfe der schwarzen Linie illustriert. Die experimentelle Bestimmung der Impulsdauer wird mittels eines hierfür entwickelten Selbstbeugungs-Autokorrektors stellvertretend für drei verschiedene Fenster-Kombinationen durchgeführt. Die Resultate werden als schwarze Kreise dargestellt. Der Aufbau und eine Beschreibung des Autokorrektors ist im Anhang B auf S. 145 zu finden. Die möglichen Saphir-Fensterpaar-Kombinationen, bestehend aus einem bzw. zwei gleich-dicken Fenstern, werden durch die roten bzw. die blauen Kreise indiziert und stimmen sehr gut mit den Messdaten überein.



**Abbildung V.4:** Mögliche Impulsdauer der SH durch die Wahl der Saphir-Fensterpaare: Impulsverbreiterungsfaktor (linke Achse) und absolute Impulsdauer (rechte Achse) der SH in Abhängigkeit der effektiven optischen Pfadlänge  $L$  durch die dispersiven Saphir-Fenster, berechnet nach Gleichung A.10 auf S.144 (schwarze Linie). Experimentell bestimmte absolute Impulsdauer mit und ohne Fensterpaar (schwarze Kreise) (Messdaten in Abbildung B.2 auf S.146). Mögliche Saphir-Fensterpaar-Kombinationen (rote bzw. blaue Kreise).

### V.1.3 Optimale Anrege-Impulsdauer

Die bestmögliche Anregung mit einer optimierten Impulsdauer ist durch die verfügbare Anrege-Impulsenergie  $E_{400}$ , den Röntgenfokusbereich  $d_{xray}$  und den Bragg-Beugungswinkel  $\Theta_{hkl}$  bestimmt, da sich in dessen Abhängigkeit der Einfallswinkel des optischen Laserstrahls  $\alpha_{in}$  und folglich die Fläche auf der Probe und die Reflexionsverluste verändern. Durch ein die Polarisation-drehendes-Periskop trifft die 400 nm Laserstrahlung p-polarisiert auf den LiNbO<sub>3</sub>-Kristall auf. Die Reflexionsverluste  $R_{pi}$  an der Oberfläche des Kristalls werden durch die Fresnelschen Formeln beschrieben, wobei der Laserstrahl nahezu unter Brewster-Winkel  $\alpha_B \approx 66^\circ$  verlustfrei eingekoppelt werden kann. Die Abmessung der elliptischen Fläche innerhalb des Kristalls  $A_{ellipse}$  ergibt sich aus dem gestreckten Strahldurchmesser  $d_{eff}$ , der über die Winkel  $\alpha_{in}$  und  $\alpha_{out}$  zum Lot des einfallenden bzw. gebrochenen Strahls bestimmt ist. Der Winkel  $\alpha_{out}$  folgt aus dem Snelliusschen Brechungsgesetz für den Brechungsindex von  $n_{400}^o = 2.43$  [336, 337].

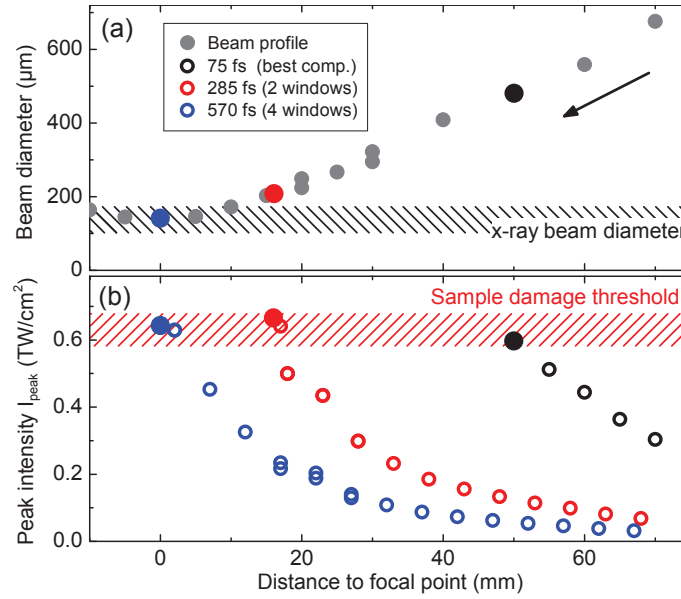
$$A_{ellipse} = \pi d_{pump} d_{eff} \quad \text{mit :} \quad d_{eff} = d_{pump} \frac{\cos \alpha_{out}}{\cos \alpha_{in}} \quad (V.7)$$

$$\alpha_{out} = \arcsin \left( \frac{n_{air}}{n_{400}^o} \sin \alpha_{in} \right) \quad \text{und} \quad \alpha_{in} = 90^\circ - \Theta_{hkl} - \Delta\Theta_{p/x} \quad (V.8)$$

Zum Erhalt der Zeitauflösung ist der Winkelversatz zwischen dem optischen Anrege- und dem Röntgen-Abfrage-Impuls mit  $\Delta\Theta_{p/x} \approx 3^\circ$  möglichst klein gewählt. Der Durchmesser des Röntgenstrahls im Fokus ist durch die gewählte Röntgenoptik definiert und misst  $d_{xray} =$

100 – 150  $\mu\text{m}$ . Der Strahldurchmesser der Anrege-Impulse sollte möglichst klein sein, aber den Durchmesser des Röntgenstrahls nicht unterschreiten. Dieser wird daher mit  $d_{\text{pump}} = 230 \mu\text{m}$  festgelegt, wobei der Laserstrahl durch eine plankonvexe Linse mit der Brennweite  $f_{\text{p-c}} = +250 \text{ mm}$  auf die Probe fokussiert wird.

Die in diesen Experimenten untersuchten Bragg-Reflexionen treten bei Beugungswinkeln im Bereich von  $\Theta_{\text{hkl}} = 10 - 25^\circ$  auf, wodurch die effektive Fläche variiert wird. Für eine vergleichbare Anregung des abgefragten Volumens ist eine konstante Peakintensität erforderlich, die für jede Bragg-Reflexion durch die Wahl der Anrege-Impulsenergie kompensiert wird. Unter der Annahme eines gaußförmigen Strahlprofils aus Gleichung A.11 auf S. 144 lässt sich die Peakintensität innerhalb des Kristalls durch die Gleichung V.9 beschreiben.



**Abbildung V.5:**  $z$ -Scan zur Messung der Zerstörschwelle und Anregungsdichte an  $\text{LiNbO}_3$  für drei verschiedene Impulsdauern  $\Delta t_{\text{SH}0} = 75 \text{ fs}$  (schwarze Symbole),  $\Delta t_{\text{SH}2} = 285 \text{ fs}$  (rote Symbole) und  $\Delta t_{\text{SH}4} = 570 \text{ fs}$  (blaue Symbole) der SH. (a) Strahlprofil (grau) mit Röntgen-Fokusgröße (schwarz schraffiert). (b) Peakintensität als Funktion der  $z$ -Position und experimentell bestimmte Zerstörschwelle (rot schraffierter Bereich und gefüllte Symbole).

$$I_{\text{peak}} = \frac{\sqrt{2} E_{400}}{\pi^{3/2} \sigma_t \omega_{400}^2} \approx \frac{T_{\text{pi}} E_{400}}{A_{\text{ellipse}} \Delta t_{\text{SH}}} \quad \text{mit : } T_{\text{pi}} = 1 - |R_{\text{pa}}|^2 \approx 1 \quad (\text{V.9})$$

Hierbei sind  $E_{400}$  die Impulsenergie,  $\sigma_t$  (1/e) und  $\Delta t_{\text{SH}}$  (FWHM) die Impulsdauer sowie  $\omega_{400}$  die Zentral-Kreisfrequenz und  $T_{\text{pi}}$  die Transmission der 400 nm Anrege-Impulse in den Kristall.

In einem Testexperiment wird untersucht, wie die Anregung der Probe durch die Variation der Impulsdauer optimiert werden kann. Die Anregung im Volumen  $V_{\text{pump}}$  lässt sich am besten durch die Elektron-Loch-Paar-Dichte  $n_{\text{e-h}+}$  abschätzen, die über die Gleichung V.10 definiert

ist:

$$n_{e^{-}h^{+}} = \frac{N_{e/h}}{V_{\text{pump}}} = \frac{T_{\text{pi}} E_{400} / (2 \hbar \omega_{400})}{A_{\text{ellipse}} \alpha_{2\text{Ph}}^{-1}} \quad (\text{V.10})$$

Aufgrund der Probenanregung durch Zwei-Photonen-Absorption folgt, dass die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares die Energie ( $2 \hbar \omega_{400}$ ) benötigt und dass die Eindringtiefe ( $\alpha_{2\text{Ph}}^{-1}$ )<sup>-1</sup> über den Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten  $\beta_{400}$  an die Peakintensität gekoppelt ist (vgl. Kapitel V.1 auf S. 94).

In dem Testexperiment wird dazu die transmittierte Impulsenergie in Abhängigkeit der Peakintensität gemessen, die für  $\alpha_{\text{in}} = 0^\circ$  durch die Variation des Strahldurchmessers (graue Punkte) in einem z-Scan gewählt wird. In der Abbildung V.5 ist das Strahlprofil (a) zusammen mit der dazugehörigen Peakintensität (b) gezeigt. Diese Messung wird für drei verschiedene Impulsdauern  $\Delta t_{\text{SH0}} = 75$  fs (schwarze Kreise),  $\Delta t_{\text{SH2}} = 285$  fs (rote Kreise) und  $\Delta t_{\text{SH4}} = 570$  fs (blaue Kreise) der SH durchgeführt. Der rot schraffierte Bereich kennzeichnet die experimentell bestimmten Werte der Zerstörschwelle für den vorliegenden LiNbO<sub>3</sub>-Kristall. Dieser liegt unabhängig von der Impulsdauer bei  $I_{\text{thres}} \approx 0.6 \text{ TW/cm}^2$  und zeigt eine gute Übereinstimmung zu den aus der Literatur bekannten Werten [82, 83, 338]. Der schwarz schraffierte Bereich illustriert die Fokusgröße des Röntgenstrahls am Probenort ( $d_{\text{xray}}$ ), die vom Pumpstrahl ( $d_{\text{pump}}$ ) nicht unterschritten werden darf. Um die Qualität der Anregung in Abhängigkeit der Impulsdauern abzuschätzen, wird in der Tabelle V.3 die deponierte Energie entsprechend der Gleichung V.10 ins Verhältnis zum angeregten Volumen gesetzt, wodurch folgende Elektron-Loch-Paar-Dichten erreicht werden:

	$\Delta t_{\text{SH0}}$	$\Delta t_{\text{SH2}}$	$\Delta t_{\text{SH4}}$
Impulsdauer (FWHM)	75 fs	285 fs	570 fs
$\Delta t_{\text{SH}} / \Delta t_{\text{SH0}}$	$\times 1.0$	$\times 3.8$	$\times 7.6$
$n_{e^{-}h^{+}}$ (e/h-pairs/cm <sup>3</sup> )	$2.3 \times 10^{19}$	$9.8 \times 10^{19}$	$1.7 \times 10^{20}$
$n_{e^{-}h^{+}}$ (e/h-pairs/u.c.)	0.7%	3.1%	5.4%
$n_{e^{-}h^{+}} / (n_{e^{-}h^{+}} \text{ for } \Delta t_{\text{SH0}})$	$\times 1.0$	$\times 4.3$	$\times 7.3$

**Tabelle V.3:** Elektron-Loch-Paar-Dichten ( $n_{e^{-}h^{+}}$ ) pro Volumen und pro Einheitszelle (u.c.) in Abhängigkeit der Anrege-Impulsdauer: Bei konstanter Peakintensität wird die im Kristall deponierte Energie für drei unterschiedliche Impulsdauern  $\Delta t_{\text{SH0}}$ ,  $\Delta t_{\text{SH2}}$ ,  $\Delta t_{\text{SH4}}$  gemessen. Eine höhere Elektron-Loch-Paar-Dichte kann mit länger andauernden Laserimpulsen erzielt werden, ohne die optische Transparenz des LiNbO<sub>3</sub>-Kristalls zu zerstören.

Wird das Verhältnis der Impulsdauer und der erzeugten Elektron-Loch-Paar-Dichten zu den Werten der ursprünglichen Impulsdauer berechnet, so ist eine lineare Abhängigkeit der Anregungsdichte vom Impulsverbreiterungsfaktor zu erkennen. Bei konstanter Peakintensität kann für einen länger andauernden Laserimpuls somit mehr Energie im angeregten Volumen deponiert werden, wodurch eine deutlich höhere Anregungsdichte erreicht wird. Diese Methode ist



insoweit beschränkt, bis die verfügbare Impulsenergie für die benötigte Peakintensität oder die erzeugte elektrische Polarisierung ihre Grenzwerte erreichen.

Für die in den folgenden Kapiteln beschriebenen zeitaufgelösten Experimente an LiNbO<sub>3</sub> wird eine Peakintensität von  $I_{\text{peak}} = 0.24 \text{ TW/cm}^2$  gewählt. Wie in der Abbildung V.5 gezeigt wurde, liegt dieser Wert deutlich unterhalb der Zerstörschwelle ( $\sim 40\%$ ) und erlaubt trotzdem eine ausreichend starke Anregung via Zwei-Photonen-Absorption. Das Eindringprofil für diese Peakintensität ist in Abbildung V.3 auf S. 97 dargestellt und zeigt, dass der Großteil der Impulsenergie innerhalb der ersten  $(\alpha_{2\text{Ph}})^{-1} = 12 \mu\text{m}$  deponiert wird. Für diese Peakintensität ist die maximal zulässige Impulsdauer an die verfügbare Impulsenergie und an die Bedingung geknüpft, dass sich alle Bragg-Reflexionen unter äquivalenten Anregungsbedingungen messen lassen. Unter Berücksichtigung dieser Kriterien ergibt sich so die optimale Impulsdauer von  $\Delta t_{\text{FWHM}} \approx 400 \text{ fs}$ . In der Abbildung V.4 auf S. 102 ist zu erkennen, dass sich diese durch zwei 15 mm dicke Saphir-Fenster mit einer optischen Weglänge von  $L \approx 34.6 \text{ mm}$  realisieren lässt. Die Messwerte sind in der Abbildung B.2 auf S. 146 dargestellt und ergeben eine experimentell bestimmte Impulsdauer von  $\Delta t \approx 385 \text{ fs}$ , die gut mit der Berechnung übereinstimmt. Entsprechend der Gleichung V.10 kann die Anrege-Impulsenergie so variiert werden, dass sich für alle Bragg-Reflexionen im  $\Theta_{\text{hkl}} = 10 - 25^\circ$  Winkelbereich eine möglichst identische Elektron-Loch-Paar-Dichte entsprechend der folgenden Gleichung ergibt:

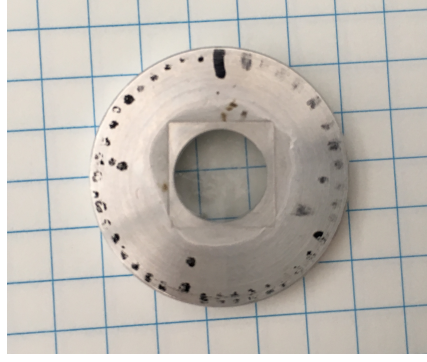
$$n_{e^-h^+} = \frac{N_{e/h}}{V_{\text{pump}}} = 4.1 \times 10^{19} \frac{e/h}{\text{cm}^3} = 1.3 \% \frac{e/h}{\text{unit cell}} \quad (\text{V.11})$$

Für das angeregte Volumen der (110) Bragg-Reflexion von  $V_{\text{pump}} = 230 \times 520 \times 12 \mu\text{m}^3$  wird für diese Anregungsdichte so zum Beispiel eine Impulsenergie von  $E_{400} = 120 \mu\text{J}$  benötigt.

## V.2 Statische Röntgenbeugung an LiNbO<sub>3</sub>

In der Abbildung V.6 ist der undotierte LiNbO<sub>3</sub>-Kristall gezeigt, welcher auf einen 3 mm-dicken Aluminium-Probenhalter-Ring ( $\varnothing = 25 \text{ mm}$ ) geklebt ist. Eine Aussparung in der Mitte dient zur Transmission des partiell absorbierten Anrege-Laserimpulse. Dieser Probenhalter wird anstatt der Bismut-Probe in das in Abbildung III.5 auf S. 49 gezeigte Goniometer gespannt. Hierbei stimmt die Oberfläche des LiNbO<sub>3</sub>-Kristalls mit der des Bismut-Kristalls überein, sodass der optimierte räumliche Überlapp erhalten bleibt.

Ein statisches Beugungsbild des x-geschnittenen LiNbO<sub>3</sub>-Kristalls ist in Abbildung V.7 gezeigt. Die x-Achse kennzeichnet sich dadurch aus, dass die Flächennormale der  $[1,1,0]$ -Bragg-Ebenenschar parallel zu dieser Achse ist. Das Beugungsbild wird in Reflexionsgeometrie mit dem Dectris-Flächendetektor entsprechend des Schemas in Abbildung III.1 auf S. 35 aufgenommen. Während der 400 s langen Aufnahme wird der Bragg-Beugungswinkel in einem sogenannten  $\Theta_{\text{hkl}}$ -Scan (gelber Pfeil in Abbildung III.5 auf S. 49) innerhalb des zugänglichen Winkelbereichs  $0^\circ < \Theta_{\text{hkl}} < 40^\circ$  für eine Kristallorientierung mit einem konstanten  $\phi$  kontinuierlich variiert. Die Breite des Beugungswinkels der gemessenen Bragg-Reflexionen liegt



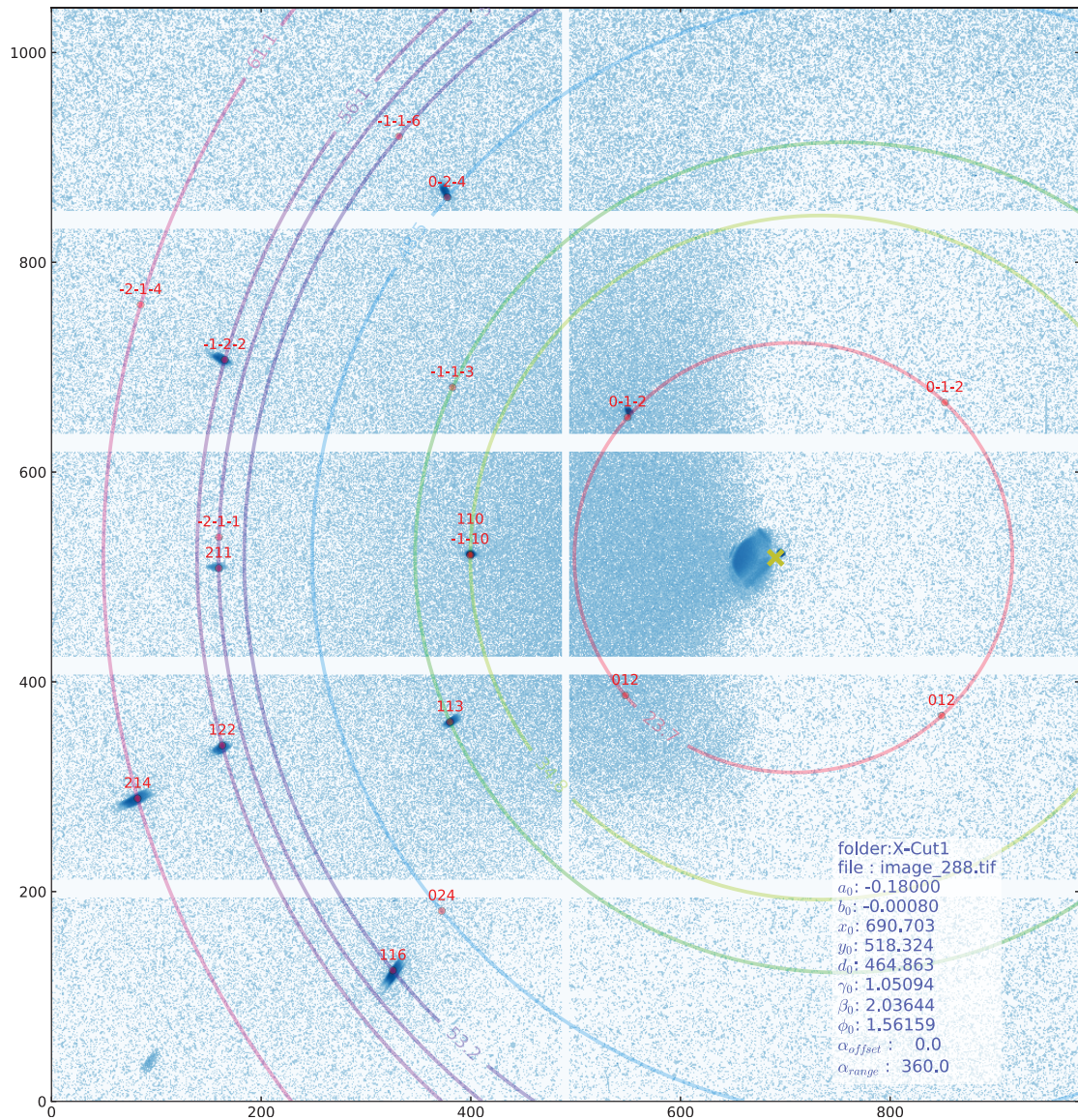
**Abbildung V.6:** Fotografie des x-geschnittenen und undotierten  $\text{LiNbO}_3$ -Kristalls mit den Abmessungen  $x \times y \times z = 0.05 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$  auf Aluminium-Probenhalter-Ring. Die schwarze Linie auf dem Aluminium-Ring kennzeichnet die Ausrichtung der kristallographischen c-Achse.

aufgrund der Strahldivergenz der Röntgenoptik typischerweise im Rahmen von etwa  $1^\circ$ . Für einen annähernd gleichbleibenden Photonenfluss ist bei einer  $\sim 0.1^\circ/\text{s}$  Winkelgeschwindigkeit sichergestellt, dass alle möglichen Bragg-Reflexionen beobachtbar sind.

Für die Messung der transienten Änderung der Bragg-Reflexionen müssen diese zunächst identifiziert werden. Dies wird durch eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Software ermöglicht. Aufgrund der bekannten  $\text{LiNbO}_3$ -Kristallstruktur, lassen sich einige der Bragg-Reflexionen nach ihrem  $\Theta_{\text{hkl}}$ -Beugungswinkel zuordnen, da diese hinreichend weit voneinander getrennt auf den Flächendetektor auftreffen [67, 339]. Hierzu können die Kegelschnitte zwischen der Detektorfläche und den  $2\Theta_{\text{hkl}}$ -Bragg-Beugungskegeln berechnet werden. Die Lage der Detektorfläche relativ zum Kristall und zum einfallenden Röntgenstrahl wird hierbei durch fünf Parameter beschrieben. Anhand des Beugungsbilds eines  $\Theta_{\text{hkl}}$ -Scans in Abbildung V.7 oder der Debye-Scherrer-Ringe einer  $\text{LiNbO}_3$ -Pulverprobe (Abbildung D.2 auf S. 155) werden diese Detektorparameter optimiert, bis eine Übereinstimmung mit allen Bragg-Reflexionen erreicht ist. Die Kegelschnitte, auf denen die Einkristall-Reflexionen zu erwarten sind, werden in Abbildung V.7 als farbige Ellipsen dargestellt.

Zusätzlich kann mit Hilfe dieser Software die Ausrichtung des Kristalls relativ zum einfallenden Röntgenstrahl und zum Röntgendetektor bestimmt werden. Diese Methode basiert auf der An- und Abwesenheit der Einkristall Bragg-Reflexionen und deren Positionen auf dem Dectris Flächendetektor während eines  $\Theta_{\text{hkl}}$ -Scans. Ein solches Beugungsbild wird mit den vorhergesagten Bragg-Reflexionen verglichen, sodass anhand dieser Analyse die Ausrichtung der c-Achse des  $\text{LiNbO}_3$ -Kristalls experimentell bestimmt werden kann. Folglich kann der Rotationswinkel  $\phi$  zwischen der linearen Polarisation der Anrege-Impulse und der kristallographischen c-Achse von  $\text{LiNbO}_3$  bestimmt werden.

Für eine bekannte Kristallausrichtung kann diese Methode somit auch zur Identifikation der Bragg-Reflexionen komplexerer Strukturen genutzt werden. Dies ist besonders dann erforderlich, wenn die Bragg-Reflexionen durch die endliche Strahldivergenz der Röntgenoptik nicht mehr allein aufgrund des  $\Theta_{\text{hkl}}$ -Beugungswinkels zugeordnet werden können. Das Resultat



**Abbildung V.7:**  $\Theta_{\text{hkl}}$ -Scan des x-geschnittenen  $\text{LiNbO}_3$ -Kristalls für einen festen Rotationswinkel ( $\phi = \text{konstant}$ ) innerhalb des zugänglichen  $0^\circ < \Theta_{\text{hkl}} < 40^\circ$  Messbereichs, aufgenommen in 400 s mit dem Dectris, Pilatus 1M Flächendetektor (logarithmische Farbskala). Die farbigen Ellipsen indizieren die berechneten Debye-Scherrer-Ringe, auf denen die Bragg-Reflexionen zu erwarten sind. Die (110) Bragg-Reflexion tritt bei einem Beugungswinkel von  $\Theta_{110} = 17.46^\circ$  (gelbe Ellipse) auf, die auf gleicher Höhe mit dem direkten Röntgenstrahl (gelbes Kreuz) liegt. Die Lage der Probe relativ zur Detektorebene wird durch die 5 Parameter ( $a_0$ ,  $b_0$ ,  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $d_0$ ) beschrieben. Hierbei beschreiben  $a_0$  und  $b_0$  die Verkipfung,  $x_0$  und  $y_0$  die Translation sowie  $d_0$  den Abstand der Detektorebene. Die Ausrichtung des Kristalls relativ zum einfallenden Röntgenstrahl und zum Detektor ist durch die Winkel  $\gamma_0$ ,  $\beta_0$ ,  $\phi_0$  bestimmt. Der Messbereich des  $\Theta_{\text{hkl}}$ -Scans wird durch die Winkel  $\alpha_{\text{offset}}$  und  $\alpha_{\text{range}}$  begrenzt. Die vorhergesagten Bragg-Reflexionen werden als rote Punkte mit den zugehörigen Millerschen Indizes (hkl) dargestellt.

des Identifikationsprozesses ist in Abbildung V.7 dargestellt. Die Positionen der vorhergesagten Bragg-Reflexionen aufgrund der bestimmten Kristallorientierung werden durch die roten Punkte illustriert. Die Bezeichnung ist in Form der Millerschen Indizes (hkl) angegeben und befindet sich in der direkten Umgebung der jeweiligen vorhergesagten Bragg-Reflexion.

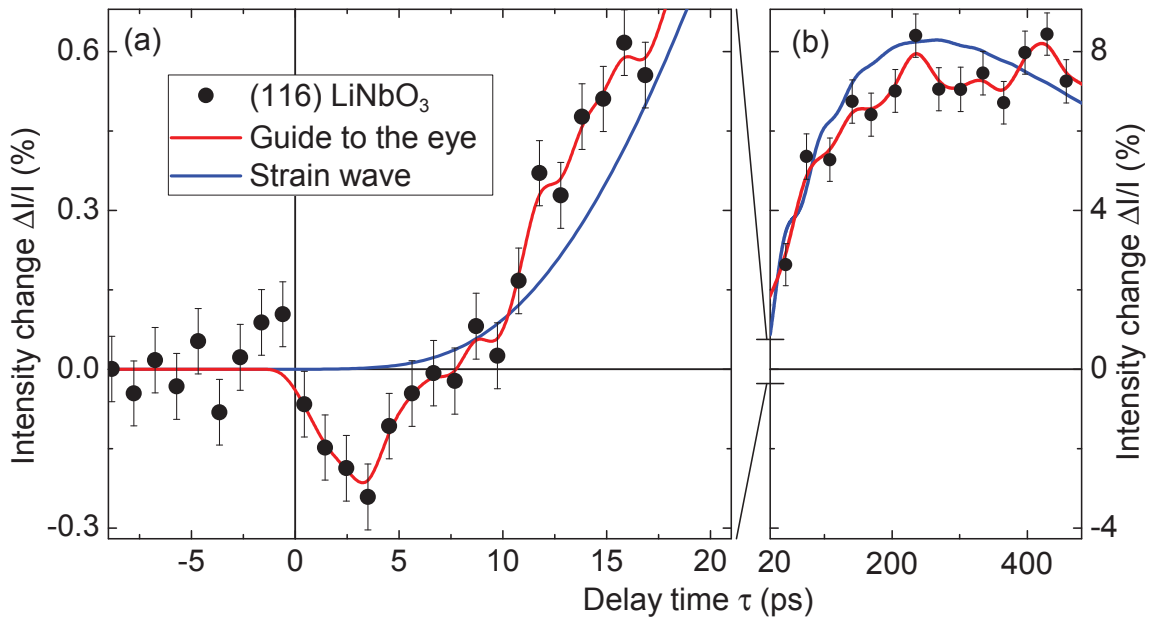
### V.3 Femtosekunden-Röntgendiffraktion an LiNbO<sub>3</sub>

Für die zeitaufgelöste Röntgendiffraktion an LiNbO<sub>3</sub> wird eine Messmethode gewählt, die eine Untersuchung der Änderung der integralen Reflektivität von Bragg-Reflexionen ( $\Delta I_{\text{hkl}}/I_{\text{hkl}}$ ) als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  relativ zum optischen 400 nm Anrege-Impuls erlaubt. Aus dem Kapitel II.1 auf S. 7 ist bekannt, dass in LiNbO<sub>3</sub> ein Verschiebestrom existiert, der aufgrund einer Zwei-Photonen-Absorption erzeugt werden kann. Durch diesen können Änderungen der Elektronendichte erfolgen oder aufgrund des makroskopischen elektrischen Feldes akustische Deformationswellen im Kristall ausgelöst werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass eine der Kristallsymmetrie entsprechende mechanische Spannung durch eine Änderung der phononischen oder elektronischen Bandstruktur hervorgerufen wird. Die Femtosekunden-Röntgendiffraktion wird genutzt, um die Auswirkungen dieser Effekte auf die Röntgenreflektivität experimentell mit einer hohen zeitlichen und räumlichen Auflösung zu charakterisieren. Details zur Messmethode wurden bereits in Kapitel IV.5 auf S. 82 im Rahmen des Normierungskonzepts mit mechanischem Chopper vorgestellt. Die Verteilung der Messpunkte wird so gewählt, sodass kleine Effekte zu kurzen und große Effekte zu späten Verzögerungszeitpunkten auflösbar sind.

In der Abbildung V.8 ist eine Übersichtskurve einer typischen Transiente der (116) Bragg-Reflexion eines LiNbO<sub>3</sub>-Einkristalls gezeigt. Qualitativ können die beobachteten Effekte in der gezeigten Transiente in zwei unterschiedliche Zeitbereiche mit Verzögerungszeiten von (a)  $\tau = 0 - 10$  ps und (b)  $\tau > 10$  ps eingeteilt werden. Für Verzögerungszeitpunkte bis zu  $\tau = +10$  ps ist für diese Bragg-Reflexion eine sehr kleine, aber signifikante Abnahme der gebeugten Intensität relativ zur unangeregten Probe ( $\Delta I/I \approx -0.2\%$ ) zu beobachten. Die Messung solcher kleiner Intensitätsänderungen erfordert es, selbst für die vergleichsweise starke (116) Bragg-Reflexion mit durchschnittlich  $\sim 9$  Photonen/Schuss, eine Messzeit von über 40 Stunden in Abbildung V.8(a) zu kombinieren. Anhand der folgenden Diskussion soll zunächst verdeutlicht werden, dass diese Beobachtung höchstwahrscheinlich auf eine Änderung des Strukturfaktors zurückzuführen ist.

Im Kapitel II.4.4 auf S. 32 wurde erläutert, dass die Reflektivität einer bestimmten Bragg-Reflexion im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie ausschließlich durch den Strukturfaktor  $F_{\text{hkl}}$  bestimmt ist. In zeitaufgelösten Diffraktionsexperimenten an Pulver-Proben konnte die ultraschnelle Dynamik der Valenzelektronen in verschiedenen Prototyp-Materialien aufgelöst werden. Hierbei wird die Probe durch einen ultrakurzen Laserimpuls in einen Nicht-Gleichgewichtszustand gebracht und die zeitabhängige Umverteilung der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$  innerhalb der Einheitszelle mit Hilfe der Variation der Strukturfaktoren beobach-





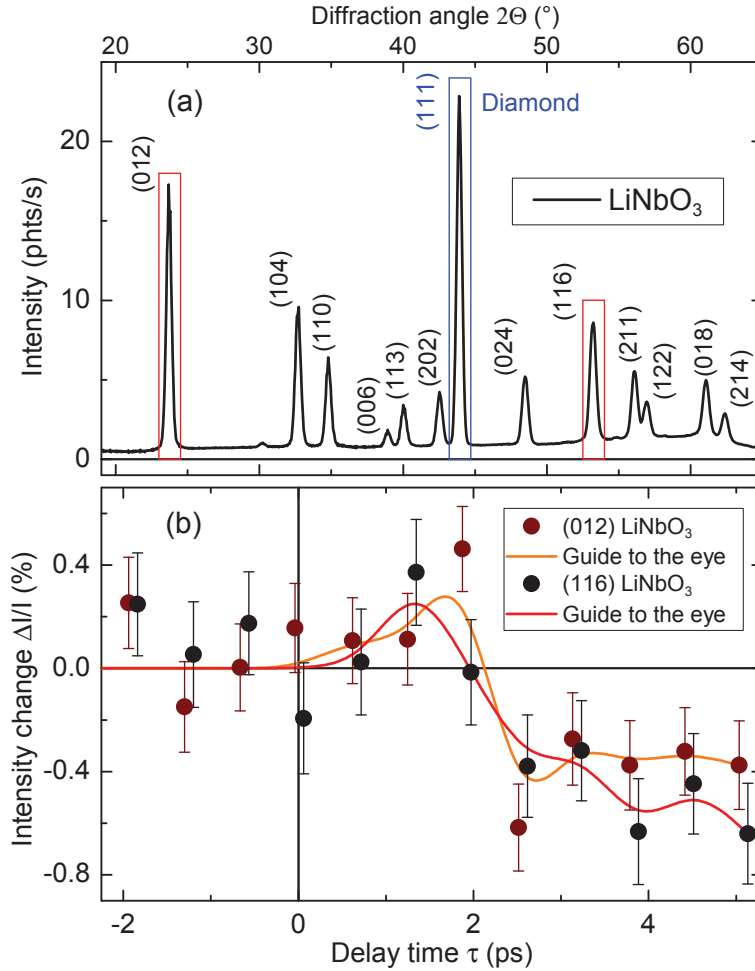
**Abbildung V.8:** Transiente Änderung der integralen Reflektivität  $\Delta I/I$  der (116) Bragg-Reflexion des  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristalls. Die beobachteten Effekte können in zwei Zeitskalen eingeordnet werden: (a) Zu kurzen Verzögerungszeiten werden sehr geringe Änderungen von  $\Delta I/I$  beobachtet. (b) Für Verzögerungszeiten  $\gtrsim 10$  ps kann dieser Effekt ebenfalls durch dynamische Beugungseffekte, wie z.B. durch die Änderung der Unordnung eines Einkristalls aufgrund der Propagation einer akustischen Deformationswelle (blaue Linie), überlagert werden.

tet [41, 43, 44].

Alternativ könnte die beobachtete Abnahme der Reflektivität in Abbildung V.8(a) auch aufgrund einer laserinduzierten Erwärmung der Probe verursacht werden. Diese müsste durch einen Verzögerungszeit-abhängigen Debye-Waller Faktor beschrieben werden und würde entsprechend der Gleichung II.22 auf S. 27 eine Abnahme der Reflektivität auf allen Bragg-Reflexionen verursachen. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden, sodass eine Strukturfaktoränderung aufgrund eines modifizierten Debye-Waller Faktors auszuschließen ist. Darüber hinaus ist diese schnelle Abnahme der Intensität ebenfalls nicht auf dynamische Beugungseffekte zurückzuführen. In diesem Fall wäre sowohl eine Zunahme der Reflektivität als auch eine sehr viel langsamere Dynamik zu erwarten. Ein Beispiel hierfür ist die Änderung der Unordnung eines Einkristalls aufgrund der Propagation einer akustischen Deformationswelle, was mit Hilfe der blauen Linie verdeutlicht und im Folgenden noch detailliert erläutert wird.

Zur Validierung der möglichen Strukturfaktoränderungen wird ebenfalls die zeitaufgelöste Pulver-Röntgenbeugung an einer  $\text{LiNbO}_3$ -Pulverprobe in Transmissionsgeometrie genutzt. Zur Anregung wird ein vergleichbarer 400 nm Anrege-Impuls verwendet. Im Kontrast zum Einkristall ist die Eindringtiefe der optischen Anrege-Impulse aufgrund der starken elastischen Streuung am Pulver stark eingeschränkt. Für einen guten räumlichen Überlapp der Volumina der optischen Anrege- und Röntgen-Abfrage-Impulse ist eine sehr dünne Pulverprobe  $< 10 \mu\text{m}$  unerlässlich, wodurch der mittlere gebeugte Photonenfluss typischerweise um

bis zu einer Größenordnung geringer ist. Das statische Beugungsbild, welches entlang der Debye-Scherrer-Ringe integriert und auf die Dauer eines ganzen Messtages normiert ist, wird in der Abbildung V.9(a) gezeigt. Die Zuordnung der Bragg-Reflexionen wird mit Hilfe der Millerschen Indizes angegeben. Der stärkste Debye-Scherrer-Ring (blauer Kasten) ist hierbei den (111) Bragg-Reflexionen des polykristallinen Diamant-Fensters des Probenhalters zuzuordnen.



**Abbildung V.9:** (a) Statische Pulver-Röntgenbeugung an  $\text{LiNbO}_3$  (schwarze Linie) & (111) Debye-Scherrer-Ring (blauer Kasten) der polykristallinen (CVD) Diamant-Fenster des Probenhalters. (b) Transiente Änderung der gebeugten Intensität der (012) und (116) Bragg-Reflexionen (rote Kästen in (a)). Die mittlere Fehlerbalkengröße der Transienten beträgt etwa 0.2% und wird aus den Daten von verschiedenen Messtagen mit einer totalen Akquisitionszeit von  $\sim 80$  Stunden gewonnen.

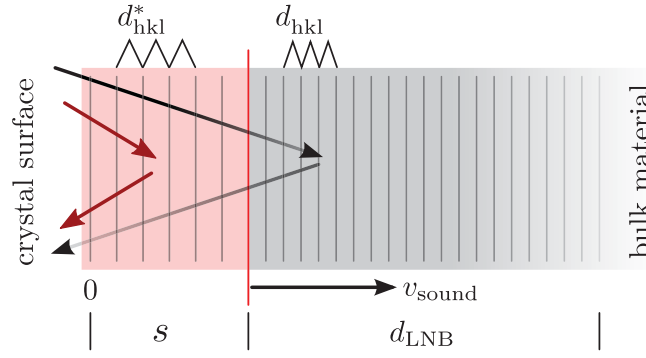
In der Abbildung V.9(b) werden die gemessenen Änderungen der gebeugten Intensität für die Debye-Scherrer-Ringe mit den Millerschen Indizes (012) und (116) durch die braunen bzw. die schwarzen Punkte illustriert. Für Verzögerungszeitpunkte zwischen  $\tau = 2 - 5$  ps kann ebenfalls eine Abnahme von  $\Delta I/I$  beobachtet werden. Das Signal zeigt eine ähnliche Tendenz zur (116) Bragg-Reflexion des  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristalls, welche in Abbildung V.8(a) dargestellt ist. Aufgrund des sehr viel kleineren gebeugten Photonenflusses sind die Beobachtungen deutlich

weniger signifikant, sodass diese Methode nicht weiterverfolgt wird.

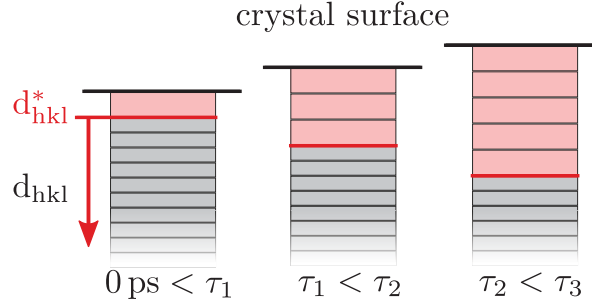
Zusammenfassend werden auf der Pikosekunden-Zeitskala sehr kleine Effekte beobachtet, die unter anderem durch einen Verschiebestrom verursacht werden können. Für die Einkristall-Röntgenbeugung müsste zur Rekonstruktion der Dynamik der Elektronendichte viele Einkristall-Bragg-Reflexionen gleichzeitig und mit einer vergleichbaren Anregungsdichte vermessen werden. Darüber hinaus wäre eine Messung von vielen Bragg-Reflexionen aufgrund der erwähnten tensorialen Abhängigkeit von der Polarisierung der Anrege-Laserimpulse notwendig. Das Ausmaß dieser Messreihe mit einer kleinen Effektgröße und hoher Zeitauflösung stellt für den derzeit verfügbaren Photonenfluss aufgrund des nicht ausreichenden SNR-Verhältnisses einen nicht gerechtfertigten experimentellen Aufwand dar. Die Analyse der Qualität der Messdaten (vgl. Kapitel IV.9 auf S. 76) hat gezeigt, dass die Messungen sehr nahe am Schrotrausch-Limit der Poisson-Statistik durchgeführt worden sind und sich demzufolge nur mit einer längeren Akquisitionszeit verbessern lassen.

Um die Beiträge der Kopplungsmechanismen von dem Kristallgitter und der optischen Interband-Anregung zu studieren, wird die experimentelle Messmethode daher auf die Existenz von Effekten mit einer  $> 1\%$  Signalstärke fokussiert. Derartige Effekte mit großen Amplituden von bis zu 10% werden für Verzögerungszeitpunkte oberhalb von  $\tau > +10$  ps beobachtet. Für einen größeren Zeitbereich werden diese mit einer reskalierten x- und y-Achse ebenfalls in Abbildung V.8(b) dargestellt. Auf dieser Zeitskala können die Änderungen der integralen Reflektivität eines Einkristalls ebenfalls durch eine strukturelle Variation überlagert werden. Zu diesen dynamischen Beugungseffekten gehört zum Beispiel die Modulation der Mosaizität, welche unter anderem durch akustische Phononen oder Deformationswellen hervorgerufen werden kann. Die in der Abbildung V.8(b) gezeigten Messdaten mit einer sehr deutlichen Zunahme der Reflektivität auf einer 100 ps Zeitskala sind charakteristisch für die Propagation solcher Deformationswellen. Zu den prominenten Beispielen gehören verschiedene Nanofilme und Schichtsysteme, welche bereits in Kapitel II.4.4 auf S. 32 vorgestellt wurden [11, 25–28].

Der beobachtete Effekt kann qualitativ in Analogie zum gebogenen Quarz-Kristall in Abbildung II.12 auf S. 32 veranschaulicht werden. Hierzu wird die Reflektivität eines perfekten und aus zwei Bereichen bestehenden Einkristalls betrachtet, welcher in Abbildung V.10 dargestellt ist. Der Kristall ist vertikal unendlich weit ausgedehnt, sodass ein Röntgenstrahl vollständig vom Kristall erfasst wird. Der grau markierte Abschnitt kennzeichnet den Bereich des Kristalls, der sich im thermischen Gleichgewichtszustand befindet und den unveränderten Netzebenenabstand  $d_{\text{hkl}}$  aufweist. Der rote Bereich hingegen besitzt einen veränderten Netzebenenabstand  $d_{\text{hkl}}^*$ . Die Grenzfläche zwischen beiden Bereichen wird durch die rote Linie illustriert, die den Propagationsfortschritt der Deformationswelle markiert. Diese breitet sich mit der Schallgeschwindigkeit  $v_{\text{sound}}$  von der Oberfläche in den Kristall aus. Die Propagation der Deformationswelle zu unterschiedlichen Verzögerungszeitpunkten  $\tau_{1,2,3}$  wird mit Hilfe der Abbildung V.11 veranschaulicht. In diesem Beispiel ist die Deformationswelle expansiv, sodass diese einen modifizierten Netzebenenabstand  $d_{\text{hkl}}^* > d_{\text{hkl}}$  aufweist. Zur Vereinfachung



**Abbildung V.10:** Modell-Einkristall-Komposition bestehend aus zwei perfekten, vertikal unendlich ausgedehnten Einkristallen mit zwei unterschiedlichen Netzebenenabständen ( $d_{\text{hkl}}^*$  und  $d_{\text{hkl}}$ ). Die Präsenz einer mit Schallgeschwindigkeit ( $v_{\text{sound}}$ ) propagierenden akustischen Deformationswelle (rote Linie) im Bereich der Extinktionslänge einer Bragg-Reflexion führt häufig zur Zunahme der integralen Reflektivität.

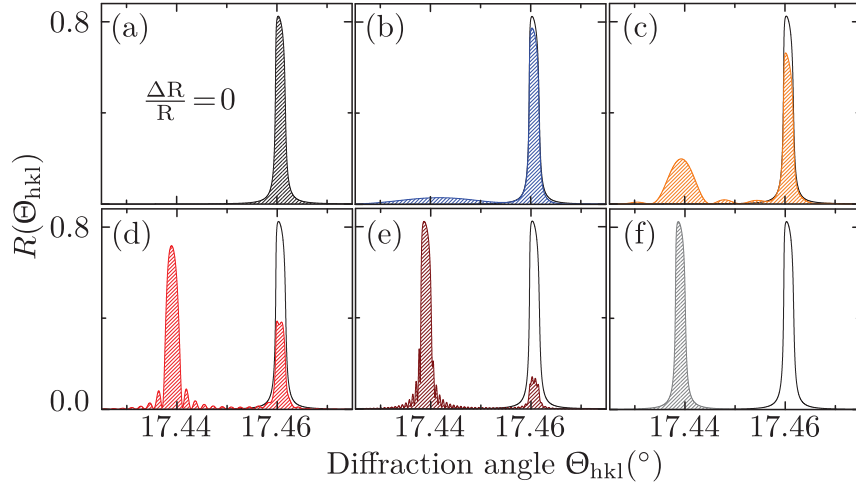


**Abbildung V.11:** Schema der Propagation einer stufenförmigen expansiven Deformationswelle mit dem modifizierten ( $d_{\text{hkl}}^*$ ) und dem Netzebenenabstand ( $d_{\text{hkl}}$ ) eines Kristalls im thermischen Gleichgewicht. Die Deformationswelle breitet sich mit der Schallgeschwindigkeit  $v_{\text{sound}}$  von der Oberfläche in den Kristall aus und ist exemplarisch für drei verschiedene Verzögerungszeitpunkte ( $0 \text{ ps} < \tau_{1,2,3}$ ) dargestellt.

wird zunächst angenommen, dass  $d_{\text{hkl}}^*$  deutlich von  $d_{\text{hkl}}$  abweicht, sodass die zugehörigen Bragg-Reflexionen getrennt voneinander auftreten und nicht miteinander interferieren. Außerdem ist  $s \ll d_{\text{LNB}}$  eine valide Annahme, sodass die Propagationstiefe  $s$  viel kleiner als die Kristalldicke  $d_{\text{LNB}}$  ist.

Der Einfluss der Deformationswelle auf die winkelabhängige Reflektivität für diese Modell-Einkristall-Komposition wird unter Verwendung der dynamischen Beugungstheorie (Darwin Formalismus im Anhang C auf S.147) in den Abbildungen V.12(a-f) exemplarisch für die (110) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  dargestellt. Der Fall (a) ist der Propagationstiefe  $s = 0$  zuzuordnen und korrespondiert zur Verzögerungszeit  $\tau = 0 \text{ ps}$  und dem ursprünglichen Bragg-Beugungswinkel von  $\Theta_{\text{hkl}} = 17.46^\circ$ . Für eine kleine Propagationstiefe von  $s = 1 \times 10^3$  in Abbildung V.12(b), d.h. eine extrem dünne Schicht mit dem expandierten Netzebenenabstand  $d_{\text{hkl}}^*$ , veranschaulicht die blaue Kurve, dass die neue Bragg-Reflexion bei einem leicht kleineren Beugungswinkel  $\Theta_{\text{hkl}} = 17.44^\circ$  auftritt. Aufgrund der geringen Anzahl von Net-



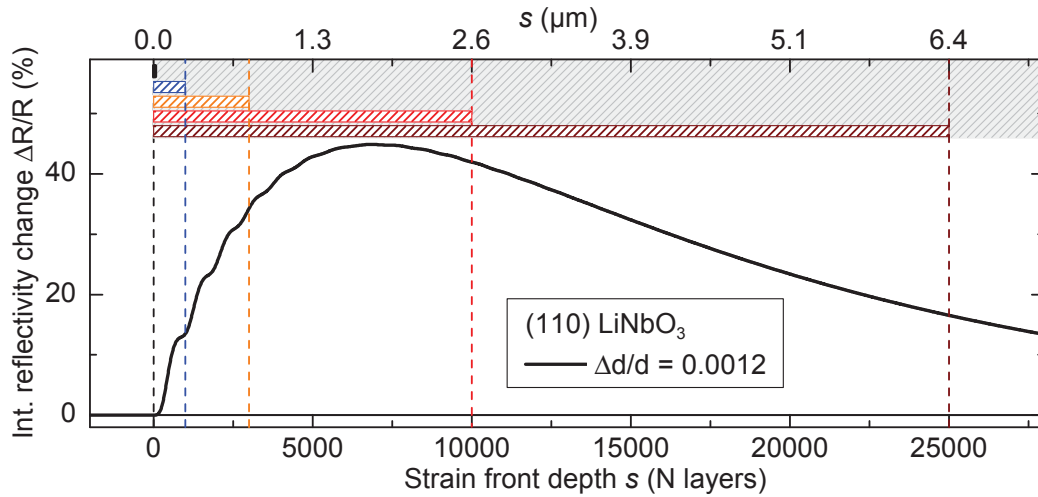


**Abbildung V.12:** (a-f) Winkelabhängige Reflektivität  $R(\Theta_{\text{hkl}})$  am Beispiel der (110) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  mit der in Abbildung V.10 illustrierten Modell-Einkristall-Komposition für verschiedene Propagationstiefen  $s$  der Deformationswelle. In der jeweiligen Abbildung (a-f) nimmt  $s$  die folgende Anzahl von Netzebenen an: (0, 1, 3, 10, 25, 200)  $\times 10^3$ .

zebenen ist die winkelabhängige Reflektivität in Analogie zur Abbildung II.9 auf S. 29 sehr breit und besitzt eine geringe Amplitude. Die integrale Reflektivität der Modell-Einkristall-Komposition wird weiterhin zum Großteil durch die ursprüngliche Bragg-Reflexion bestimmt, die dem unveränderten Netzebenenabstand  $d_{\text{hkl}}$  zuzuordnen ist. Für diese ist nur eine geringe Reduktion der Amplitude festzustellen, welche mit der Absorption der Röntgenstrahlung bei zweifacher Transmission durch den expandierten (roten) Kristall-Bereich zu erklären ist. In Abbildung V.10 wird dies mit Hilfe der partiell transparenten schwarzen Pfeile verdeutlicht.

Die Veränderung der winkelabhängigen Reflektivität mit einer zunehmenden Propagationstiefe  $s$  der Deformationswelle wird mit Hilfe der Abbildungen V.12(c-f) veranschaulicht. Die dazu korrespondierende Erhöhung der integralen Reflektivität  $\Delta R/R$  der Kristall-Komposition im Vergleich zu einem Kristall im thermischen Gleichgewicht wird in Abhängigkeit von  $s$  in der Abbildung V.13 illustriert. Die in den Abbildungen V.12(a-e) dargelegten Beispiele werden anhand der farbigen vertikalen Linien und der schraffierten Bereiche gekennzeichnet. Innerhalb der doppelten Extinktionslänge ist ein rapider Anstieg von  $\Delta R/R$  zu erkennen, welcher auf einem Ungleichgewicht der Absorptions- und der Extinktionslänge der (110) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  beruht. Aus diesem Grund nimmt die Reflektivität der neuen Bragg-Reflexion schneller zu, als die ursprüngliche Bragg-Reflexion durch die Absorption im expandierten Bereich abgeschwächt wird. Das Maximum der Reflektivitätszunahme wird etwa für die zweifache Extinktionslänge ( $\sim 2 \times 0.7 \mu\text{m}$ ) erreicht. Für die neue Bragg-Reflexion setzt ab dieser Tiefe eine Sättigung der Reflektivität aufgrund der Extinktionseffekte ein.

In Abbildung V.12(d) wird dieser Fall durch die rot schraffierte Kurve dargestellt, wobei die neue Bragg-Reflexion nahezu das volle Ausmaß erreicht hat. Ab dieser Tiefe ist das Abklingverhalten von  $\Delta R/R$  dominant durch die Absorption der ursprünglichen Bragg-Reflexion bestimmt und ist vergleichbar mit dem in Abbildung II.10(b) auf S. 30 dargestellten Verhal-



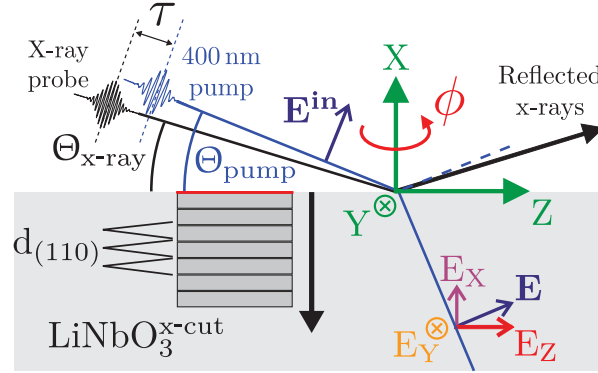
**Abbildung V.13:** Modulation der integralen Reflektivität am Beispiel der (110) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  mit der Modell-Einkristall-Komposition in Abhängigkeit von der Propagationstiefe  $s$  der Deformationswelle. Die farbigen vertikalen Linien kennzeichnen die in den Abbildungen V.12(a-e) gezeigten Beispiele, in denen die jeweils zugehörige winkelabhängige Reflektivität  $R(\Theta_{hkl})$  dargestellt ist.

ten. Der Grenzfall eines vollständig expandierten Kristalls wird in Abbildung V.12(f) dargestellt. Die ursprüngliche Bragg-Reflexion wird vollständig unterdrückt, sodass die integrale Reflektivität ausschließlich durch die neue Bragg-Reflexion bestimmt wird. In diesem Fall gleicht die integrale Reflektivität der eines Kristalls im thermischen Gleichgewichtszustand ( $\Delta R/R = 0$ ).

In Realität kann diese eher qualitative Beschreibung sowohl durch Interferenzeffekte zwischen den Bragg-Reflexionen aufgrund von  $d_{hkl}^* \approx d_{hkl}$  als auch durch die Mosaizität eines realen Kristalls von diesem sehr einfachen Modell abweichen. Die Notwendigkeit einer vollständigen Modellierung kann mit Hilfe des Darwin Formalismus gelöst werden, welcher ein Spezialfall der dynamischen Beugungstheorie darstellt. Hierzu wird diese Methode im Anhang C auf S. 147 erläutert und die Modellierung der Propagation von Deformationswellen im späteren Kapitel V.6 auf S. 121 vorgestellt. Im Verlauf dieser Diskussion wird gezeigt, dass die Propagation einer Deformationswelle üblicherweise zur Zunahme einer bereits vorhandenen Unordnung in einem Kristall führt, wodurch in Analogie zum gebogenen Quarz-Kristall (Abbildung II.12 auf S. 32) eine Erhöhung der Reflektivität auftritt. Entscheidend ist, dass die Amplitude der Reflektivitätszunahme im Wesentlichen durch die bestehende Mosaizität bestimmt ist, wobei die Form der modellierten Transiente typischerweise unverändert bleibt.

## V.4 Deformationswellen in Abhängigkeit der Anrege-Laserimpuls-Polarisation

Für das Studium des dominanten Kopplungsmechanismus zwischen der optischen Interband-Anregung und den beobachteten akustischen Deformationswellen soll insbesondere die Variante der piezoelektrischen Wechselwirkung über ein makroskopisches elektrisches Feld durch einen Verschiebestrom genauer untersucht werden. Stellt sich dieser Kopplungsmechanismus



**Abbildung V.14:** Reproduziert nach Abbildung 1(b) in Referenz [24]. Schema der Geometrie des 400 nm Anrege- und Röntgen-Abfrage-Experiments für den x-geschnittenen LiNbO<sub>3</sub>-Kristall. Der Rotationswinkel  $\phi$  beschreibt die Drehung um die x-Achse und kennzeichnet die Ausrichtung der kristallographischen c-Achse (z-Achse) relativ zum linear polarisierten 400 nm Anrege-Impuls  $\mathbf{E}^{\text{in}}$ . Die (110) Bragg-Ebenen mit dem Netzebenenabstand  $d_{110}$  liegen parallel zur Kristalloberfläche, sodass die (110) Bragg-Reflexion unabhängig von  $\phi$  an einem konstanten Ort zu beobachten ist. Bei einer Drehung um  $\phi$  variieren die Komponenten des optischen elektrischen Felds in Bezug auf die Kristallachsen mit  $\mathbf{E}(\phi, t) = \mathbf{E}(\phi) \cdot \mathbf{E}(t)$ . Für eine konstante Anregungsdichte im abgefragten Volumen kann somit die Reflektivitätsänderung  $\Delta I/I(\tau, \phi)$  als Funktion der Verzögerungszeit und der Ausrichtung des Kristalls gemessen werden.

als dominant heraus, so ist, wie im Kapitel II.2 auf S. 11 beschrieben wurde, eine hohe Abhängigkeit zwischen den Kristallachsen und den optischen elektrischen Feldern bzw. der Polarisation der Anrege-Laserimpulse zu erwarten.

Zur Unterscheidung der verschiedenen Mechanismen wird eine spezielle experimentelle Geometrie des 400 nm Anrege- und Röntgen-Abfrage-Experiments mit einem x-geschnittenen LiNbO<sub>3</sub>-Einkristall gewählt. Diese wird mit Hilfe des Schemas in Abbildung V.14 visualisiert. Der Schnitt des LiNbO<sub>3</sub>-Kristalls wird so gewählt, dass die Flächennormale der [1,1,0]-Bragg-Ebenenschar mit dem zugehörigen Netzebenenabstand  $d_{110}$  parallel zur Flächennormalen der Oberfläche des Kristalls ist. Die Flächennormale dieser [1,1,0]-Bragg-Ebenenschar wird im Folgenden als „x-Achse“ bezeichnet. Man beachte, dass für die Millerschen Indizes, die für die reziproken Gittervektoren des hexagonalen Gitters definiert sind, die kartesische Koordinate (Realraum Gittervektor (100)) zum reziproken (110) Gittervektor parallel zur x-Achse ist. Der Rotationswinkel  $\phi$  kennzeichnet die Drehung des Kristalls um die x-Achse und beschreibt somit die Ausrichtung der kristallographischen c-Achse relativ zur Polarisation der

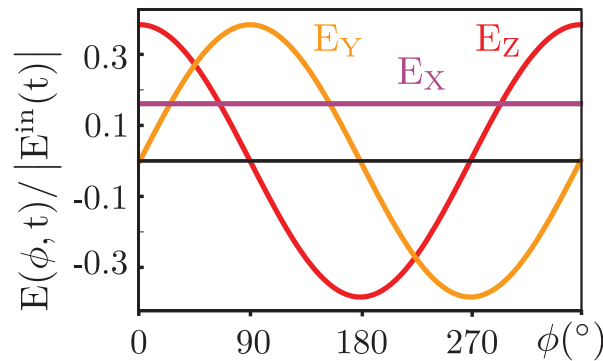
Laserstrahlung. Ein Schema der Kristallstruktur ist in Abbildung II.2 auf S. 9 gezeigt.

Für diese gewählte Geometrie ist die (110) Bragg-Reflexion unabhängig vom Rotationswinkel  $\phi$  beobachtbar und trifft für den Bragg-Beugungswinkel von  $\Theta_{110} = 17.41^\circ$  stets an einem identischen Ort auf dem Flächendetektor (Abbildung V.7 auf S. 107) auf. Da durch die optische Anregung der Probe kein Phasenübergang eingeleitet wird, ist für die Propagation einer Deformationswelle im Rahmen der experimentellen Winkelauflösung eine kaum nachweisbare Verschiebung des Bragg-Beugungswinkels zu erwarten. Dies erlaubt die Charakterisierung mit dem in Kapitel III.5 auf S. 50 vorgestellten Amptek pin-Dioden-Detektor.

Zur optischen Anregung dient ein linear polarisierter 400 nm Laserimpuls, der mit dem optischen elektrischen Feld  $\mathbf{E}^{\text{in}}$  nahezu unter dem Brewster-Winkel  $\Theta_{\text{pump}}$  eingestrahlt wird. Dies erlaubt eine konstante -  $\phi$  unabhängige - Anregungsdichte im abgefragten Volumen und ermöglicht die Deformationswellen und den Verschiebestrom in Abhängigkeit von  $\phi$  zu untersuchen. Bei der Drehung des Kristalls um  $\phi$  variieren die Komponenten des optischen elektrischen Feldes relativ zur Orientierung der Kristallachsen entsprechend der Gleichung V.12, was mit Hilfe der Abbildung V.15 visualisiert wird.

$$\mathbf{E}(\phi, t) = \mathbf{E}(\phi) \cdot E(t) \quad (\text{V.12})$$

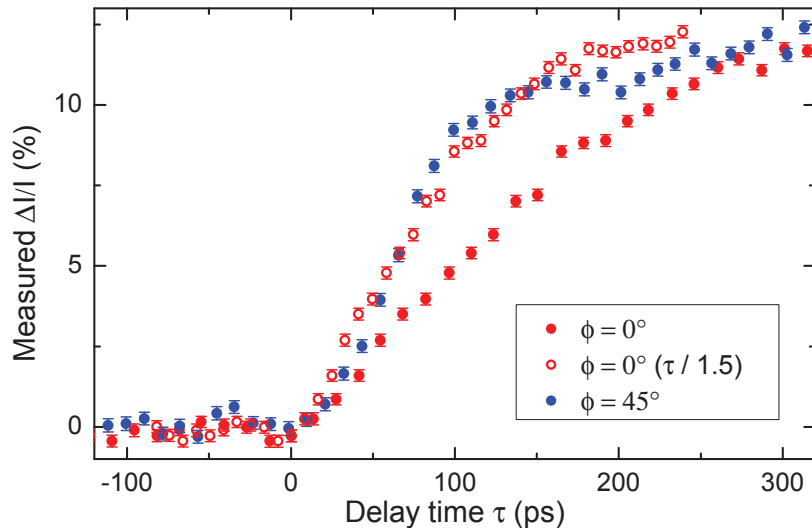
Die Projektion der optischen elektrischen Feldkomponenten  $E_y$  und  $E_z$  entlang der y- bzw. der



**Abbildung V.15:** Reproduziert nach Abbildung 1(c) in Referenz [24]. Amplitude der elektrischen Feldkomponenten  $E_x$ ,  $E_y$  und  $E_z$  der optischen Anrege-Lichtimpulse bei Variation des Rotationswinkels  $\phi$  um die x-Achse.

z-Achse des Einkristalls oszillieren sinus- bzw. cosinus-förmig bei einer Drehung des Kristalls. Zeigt  $E_z$  eine maximale Amplitude entlang der c-Achse, wird dies als  $\phi = 0^\circ$  definiert. Die Komponente entlang der x-Achse ( $E_x$ ) ist unabhängig von der Drehung um  $\phi$  und würde sich nur bei einer Drehung um  $\Theta_{\text{hkl}}$  ändern.

Zusammenfassend erlaubt diese Geometrie des Anrege-Abfrage-Experiments die Messung der transienten Reflektivitätsänderung der (110) Bragg-Reflexion  $\Delta I/I(\tau, \phi)$  in Abhängigkeit der Verzögerungszeit  $\tau$  und der Ausrichtung des Kristalls  $\phi$ . Zwei der so bestimmten Transienten werden für zwei unterschiedliche Rotationswinkel  $\phi$  in Abbildung V.16 illustriert. Die



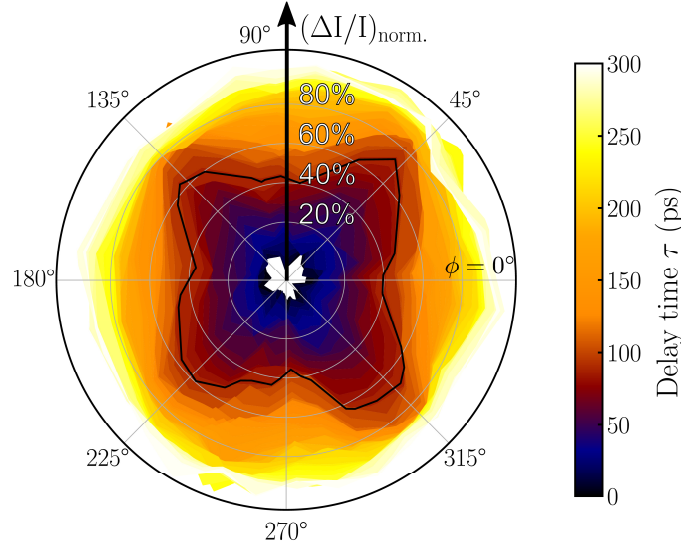
**Abbildung V.16:** Intensitätsänderung  $\Delta I/I$  der (110) Bragg-Reflexion gemessen an dem x-geschnittenen LiNbO<sub>3</sub>-Einkristall für zwei unterschiedliche Rotationswinkel  $\phi = 45^\circ$  (blaue Punkte) und  $\phi = 0^\circ$  (rote Punkte) in Abhängigkeit des Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen Anrege- und Abfrage-Impuls [24]. Die roten Kreise entsprechen den Messdaten für  $\phi = 0^\circ$  mit einer reskalierten ( $\tau_{\text{new}} = \tau/1.5$ ) Verzögerungszeit-Achse.

Änderung der Reflektivität der Probe  $\Delta I/I$  wird hierzu nach Gleichung IV.18 auf S. 85 berechnet. Die Polarisation der Anrege-Laserimpulse ist parallel ( $\phi = 0^\circ$ , rote Punkte) bzw. in einem  $\phi = 45^\circ$  Winkel (blaue Punkte) relativ zur polaren c-Achse des LiNbO<sub>3</sub>-Kristalls ausgerichtet. In Analogie zum Kapitel V.3, das eine qualitative Beschreibung der Reflektivitätszunahme durch eine propagierende Deformationswelle bietet, ist nach dem Eintreffen des Anrege-Impulses auf der 100 ps-Zeitskala für beide Transienten eine Erhöhung der integralen Reflektivität zu beobachten. Das Maximum der Reflektivitätsänderung von etwa  $\Delta I/I \approx 10\%$  wird etwa für eine Verzögerungszeit von  $\tau = +300$  ps erreicht.

Beide Transienten zeigen einen deutlich sichtbaren, unterschiedlich schnellen Anstieg der Reflektivitätsänderung. Für die Transiente mit  $\phi = 0^\circ$  ist ein erheblich langsamerer Anstieg der Intensitätsänderung zu verzeichnen. Wird die Verzögerungszeit-Achse (x-Achse des Graphen) dieser Transiente um den Faktor  $\times 1.5$  gestaucht ( $\tau_{\text{new}} = \tau/1.5$ , rote Kreise in Abbildung V.16), so ist ein sehr guter Überlapp mit der Transiente für  $\phi = 45^\circ$  zu beobachten. Werden die aus der Literatur bekannten Schallgeschwindigkeiten mit einer Gruppengeschwindigkeit entlang der x-Achse für die drei möglichen Phononmoden betrachtet, so ist eine gute Übereinstimmung mit dem Verhältnis zwischen der schnellen longitudinalen ( $v_{\text{fast}} = 6614$  m/s) und der mittelschnellen ( $v_{\text{medium}} = 4438$  m/s) quasi-transversalen Phononmode festzustellen [24, 162].

In einer systematischen Analyse, d.h. für eine vollständige Drehung des Rotationswinkels  $\phi = 0 - 360^\circ$ , werden weitere Transienten aufgenommen. Für ein ausreichend gutes SNR jeder Transiente wird eine durchschnittliche Fehlerbalkengröße unterhalb von 1% benötigt, wobei eine einzelne Messung aus mindestens 200 Verzögerungszeitpunkten ( $>20$  Minuten) besteht.

Im Anschluss werden die benachbarten Verzögerungszeitpunkte gemittelt und jede Transiente auf das respektive Maximum normiert. Die Resultate bezüglich der  $\phi$ -Rotation werden in einem Polarplot in Abbildung V.17 zusammengefasst und beinhalten Messdaten von über 60 Stunden Akquisitionszeit. Die radiale Achse repräsentiert die normierte Intensitätsände-



**Abbildung V.17:** Polar-Diagramm der normierten Intensitätsänderung  $(\Delta I/I)_{\text{norm}}$  der (110) Bragg-Beugung in Abhängigkeit des Rotationswinkels  $\phi$ , d.h. dem Winkel der linearen Polarisation der Anrege-Laserimpulse relativ zur kristallographischen c-Achse des  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristalls [24]. Die schwarze Linie indiziert das erreichte Niveau für eine Verzögerungszeit von  $\tau = +90$  ps.

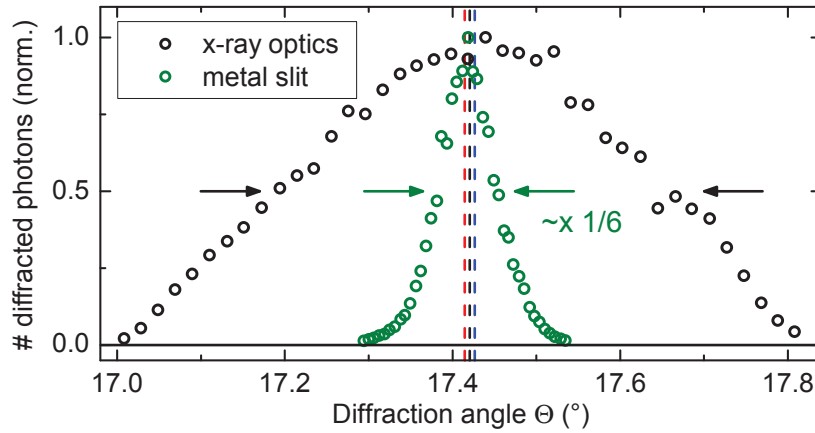
rung  $(\Delta I/I)_{\text{norm}}$  und beschreibt das prozentual erreichte Niveau in Bezug auf die maximal erreichbare Reflektivitätsänderung einer gemessenen Transiente. Alle der gemessenen Transienten zeigen im Bereich von 100 – 300 ps einen Anstieg der Reflektivität des Einkristalls. In dem kontinuierlichen Anstieg wird die Verzögerungszeit  $\tau$ , für das Erreichen eines Niveaus, durch die Farbe entsprechend der Legende kodiert. Die schwarze Linie illustriert das erreichte Niveau für eine Verzögerungszeit von  $\tau = +90$  ps. Die unverkennbare nicht-kreisförmige Form illustriert den unterschiedlich schnellen Anstieg der Reflektivitätsänderung in Abhängigkeit vom Rotationswinkels  $\phi$ . Zusammen mit der farbigen Kontur zeigt die Form der Linie eine ausgeprägte vierzählige Symmetrie mit einem kontinuierlichen Übergang zwischen einem langsamen  $\phi = (0 + m 90)^\circ$  und einem schnellen Anstieg der gebeugten Intensität  $\phi = (45 + m 90)^\circ$   $\forall m \in \mathbb{Z}$ .

Die beobachtete Variation der Schnelligkeit des Anstiegs durch die optische Anregung des  $\text{LiNbO}_3$ -Kristalls deutet auf eine Änderung der Schallgeschwindigkeit bzw. auf die Aktivierung unterschiedlicher Phononmoden hin. Diese Messdaten legen einen Zusammenhang zwischen der Propagationsgeschwindigkeit der Deformationswelle und der Orientierung der polaren c-Achse des  $\text{LiNbO}_3$ -Kristalls relativ zur Polarisation des Lasers nahe.

## V.5 Vorzeichen der Deformationsamplitude: *Rocking curves*

In Ergänzung zur qualitativen Beschreibung der Reflektivitätszunahme aufgrund der Propagation einer expansiven Deformationswelle in Kapitel V.3 auf S. 108 ist ein äquivalentes  $\Delta R/R$  für eine kompressive Deformationswelle zu erwarten. Die neue Bragg-Reflexion würde sich lediglich im Vorzeichen der Verschiebung des Bragg-Beugungswinkels unterscheiden. Infolgedessen ist es nahezu unmöglich, von der integralen Reflektivitätsänderung auf die Art der Verzerrung zu schließen.

Zur unabhängigen Überprüfung der Beobachtungen und zur Bestimmung des Vorzeichens der Deformation werden daher winkelabhängige Reflektivitätskurven  $R(\Theta_{hkl}, \tau)$ , sogenannte *rocking curves* (RC), zu verschiedenen Verzögerungszeitpunkten aufgenommen. In Abbildung V.18 wird die gemessene *rocking curve* der (110) Bragg-Reflexion des unangeregten  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristalls durch schwarze Kreise illustriert. Die  $1/e$ -Breite der *rocking curve* beträgt etwa  $\Delta\Theta_{hkl} \approx 0.7^\circ$  und zeigt, dass die Strahldivergenz des Experiments die Spezifikationen der Montel-Röntgenoptik (Kapitel III.4 auf S. 45) sehr gut reproduziert.

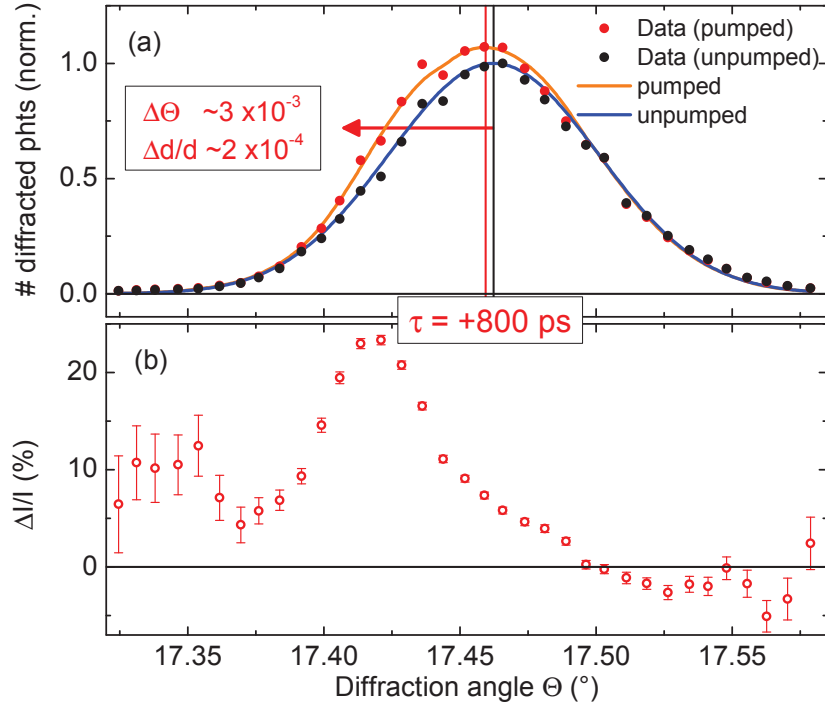


**Abbildung V.18:** *Rocking curves* der (110) Bragg-Reflexion mit (grüne Kreise) und ohne (schwarze Kreise) variablen Metallschlitz zwischen Röntgenoptik und Probe (Abbildung III.5(a) auf S. 49) zur Reduktion der Strahldivergenz. Die vertikalen Linien indizieren die maximal zu erwartende Verschiebung des Schwerpunktes der *rocking curve* für die in Kapitel V.6 auf S. 121 bestimmte Deformationsamplitude  $\Delta d_{110}/d_{110} = \pm 3.3 \times 10^{-4}$  aufgrund einer Expansion (rot) oder einer Kompression (blau) des Netzebenenabstands  $d_{110}$ .

Die Änderung des Netzebenenabstands durch eine mechanische Spannung ist üblicherweise sehr gering und kann im Verlauf der späteren Diskussion in Kapitel V.6 auf S. 121 für die vorherigen Beobachtungen mit  $\Delta d_{110}/d_{110} = \pm 3.3 \times 10^{-4}$  abgeschätzt werden. Die zugehörige, maximal zu erwartende, Schwerpunktverschiebung der *rocking curve* wird in Abbildung V.18 durch vertikale Linien gekennzeichnet, die bei einer derartigen Expansion (rote Linie) oder Kompression (blaue Linie) des Netzebenenabstands im Vergleich zum thermischen Gleichgewicht (schwarz) beobachtet werden sollte. Diese geringe Schwerpunktverschiebung verdeutlicht die Notwendigkeit der Reduzierung der Strahldivergenz.



Ein zwischen Röntgenoptik und Probe positionierter Metallschlitze mit variabler Breite (siehe Abbildung III.5(a) auf S. 49) erlaubt die Minimierung der Strahldivergenz des fokussierten Röntgenstrahls (Strahlprofil der Fokussierung in Abbildung D.3 auf S. 156) entlang der Horizontalen. Die *rocking curve* mit geringerer Strahldivergenz wird in Abbildung V.18 durch grüne Kreise dargestellt. Trotz einer Reduktion auf  $\Delta\Theta_{\text{hkl}} \approx 0.15^\circ$ , welches  $\sim 1/6$  des ursprünglichen Wertes entspricht, ist selbst diese geringere Strahldivergenz nicht ausreichend, um die Schwerpunktverschiebung oder die Separation der charakteristischen Linien ( $\Delta\Theta_{\text{hkl}} \approx 0.044^\circ$  für Kupfer  $K_{\alpha 1} \& K_{\alpha 2}$ ) direkt aufzulösen zu können. Aufgrund der starken Reduktion des Photonflusses ist eine weitere Reduktion der Strahldivergenz ungeeignet.



**Abbildung V.19:** (a) Winkelabhängige Reflektivitätskurven der (110) Bragg-Reflexion des un- und angeregten  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristalls sind bei einem Verzögerungszeitpunkt  $\tau = 800 \text{ ps}$  als schwarze bzw. rote Punkte aufgetragen [24]. Die experimentell bestimmte Verschiebung des Schwerpunktes der *rocking curve* ist durch die vertikalen Linien gekennzeichnet und beträgt  $\Delta\delta = -(3.1 \pm 0.8)^\circ \times 10^{-3}$ . Folglich ist die Deformation entlang der x-Achse des Kristalls expansiv und erfolgt mit einer Amplitude von  $\Delta d_{110}^c/d_{110}^c \approx +(2 \pm 0.5) \times 10^{-4}$ . (b) Winkelabhängige Reflektivitätsänderung  $\Delta I/I(\tau = 800 \text{ ps}, \Theta_{\text{hkl}})$  gemessen mit dem Amptek Dioden-Detektor zur Bestimmung der Schwerpunktverschiebung in (a).

Stattdessen wird, wie die winkelabhängige Reflektivitätskurve für  $\tau = 800 \text{ ps}$  in Abbildung V.19(a) zeigt, lediglich eine Verbreiterung der Bragg-Reflexion zu kleineren Beugungswinkeln beobachtet. Die Messung wird mit dem Amptek Dioden-Detektor unter Verwendung der Normierungsmethode mit mechanischem Chopper durchgeführt, da sich somit die Auswirkungen der Photonflusschwankungen bestmöglich unterdrücken lassen (siehe Kapitel IV auf S. 59). Die entsprechenden Resultate der Reflektivitätsänderung  $\Delta I/I(\Theta_{\text{hkl}})$  in



Abhängigkeit vom Bragg-Beugungswinkel  $\Theta_{\text{hkl}}$  werden in Abbildung V.19(b) dargestellt.

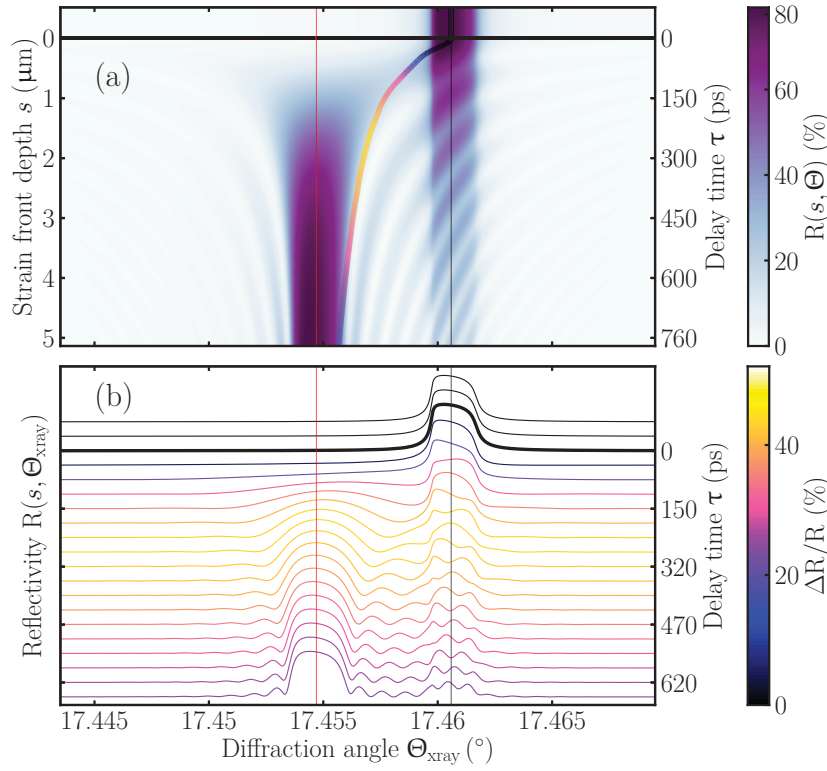
Die Deformationsamplitude kann dann aus diesen Daten mit Hilfe einer Minimierung der Summe der Fehlerquadrate gewonnen werden (siehe Kapitel D auf S.153). Dabei werden gaußförmige RC-Profilen für den un- bzw. angeregten Kristall zugrunde gelegt, welche in der Abbildung V.19(a) durch die blaue und die orange Kurve illustriert werden. Das Minimum der Summe der Fehlerquadrate wird für die Verschiebung des Schwerpunktes von  $\Delta\delta = -(3.1 \pm 0.8)^\circ \times 10^{-3}$  erreicht und korrespondiert zu einer expansiven Deformationsamplitude von  $\Delta d_{110}^c/d_{110}^c \approx +(2 \pm 0.5) \times 10^{-4}$ .

## V.6 Modellierung der Deformationswelle mit dem Darwin Formalismus

Im folgenden Kapitel wird die beobachtete integrale Reflektivitätszunahme auf der 100 ps Zeitskala, hervorgerufen durch die Propagation einer akustischen Deformationswelle, mit Hilfe des Darwin Formalismus (Details im Anhang C auf S.147) modelliert.

Die benötigten Strukturaktoren werden anhand der Cromer-Mann-Koeffizienten unter Berücksichtigung der anormalen Dispersion bei der  $\text{Cu } K_\alpha$ -Photonenenergie berechnet [167]. Die daraus berechenbaren Extinktionslängen sind in  $\text{LiNbO}_3$  vergleichsweise kurz. Für die (110) Bragg-Reflexion beträgt diese nur  $0.7 \mu\text{m}$  und ist im Vergleich zur Absorptionslänge der  $\text{Cu } K_\alpha$ -Strahlung und zur Zwei-Photonen-Absorption der 400 nm Anrege-Laserimpulse  $\alpha_{2\text{ph}} = (12 \mu\text{m})^{-1}$  um bis zu einer Größenordnung geringer. Folglich ist das mit Röntgenstrahlung abgefragte Kristallvolumen in guter Näherung homogen angeregt. Eine mechanische Spannung führt demzufolge zu einer Verzerrung des Materials, die sich nur von den Grenzflächen mit der Schallgeschwindigkeit des jeweiligen Phonons in das Innere des Kristalls (siehe Abbildung V.11 auf S.112) ausbreiten kann. Für den Darwin Formalismus wird daher ein stufenförmiges Deformationsprofil mit den beiden Netzebenenabständen  $d_{110} = 257.4 \text{ pm}$  und  $d_{110}^*$  entsprechend einer Heaviside-Funktion gewählt.

Unter Berücksichtigung der experimentellen Geometrie in Abbildung V.14 auf S.115 ist die (110) Bragg-Reflexion nur auf eine Änderung des Abstands der Netzebenen entlang der x-Achse sensitiv. Infolgedessen lässt sich nur die Propagation von Deformationswellen nachweisen, die den Netzebenenabstand  $d_{110}$  raum-zeitlich modulieren. Die winkelabhängige Reflektivität  $R(\tau, \Theta_{\text{hkl}})$  des Einkristalls als Funktion des Propagationsfortschritts  $s$  der stufenförmigen Deformationswelle (y-Achse) wird berechnet und ist in Abbildung V.20(a) dargestellt. Im Folgenden wird, soweit nicht anderweitig gekennzeichnet, zur Berechnung der Propagationszeit  $\tau$  anhand der zugehörigen Propagationstiefe der Deformationswelle  $s$  stets die Schallgeschwindigkeit  $v_{\text{fast}}$  der schnellen Phononmode (Rotationswinkel  $\phi = 45^\circ$ ) mit der Gruppengeschwindigkeit entlang der x-Achse verwendet. Die schwarze Linie markiert den Zeitnullpunkt  $\tau_0$  und kennzeichnet das gleichzeitige Eintreffen der Anrege- und Röntgen-Abfrage-Impulse. In Abbildung V.20(b) wird die Reflektivität für mehrere Schnitte zu verschiedenen Propagationstiefen



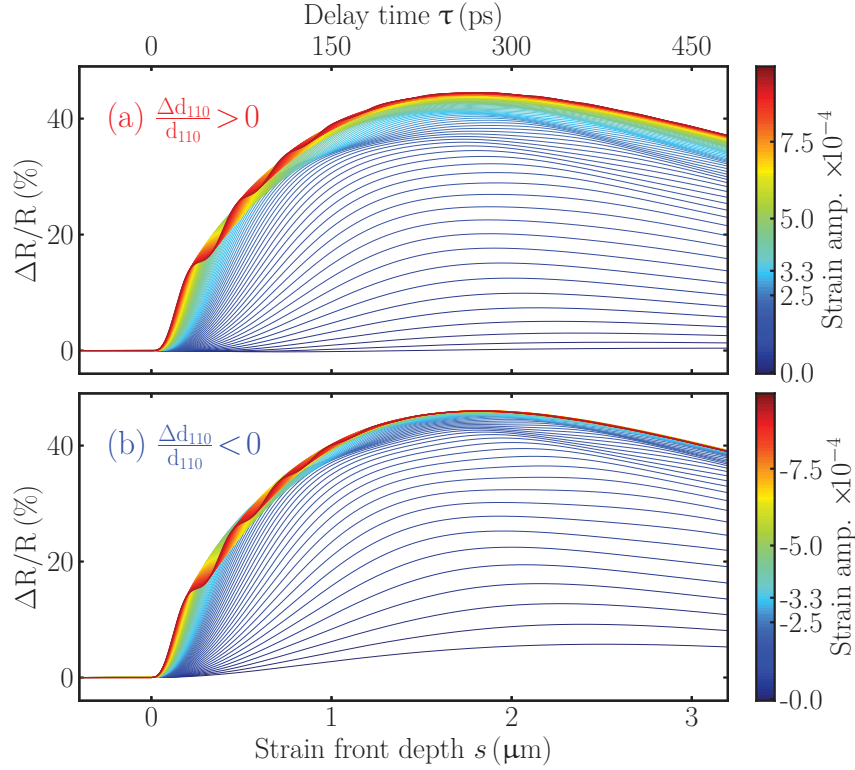
**Abbildung V.20:** (a) Reflektivität  $R(s, \Theta_{\text{hkl}})$  der (110) Bragg-Reflexion von LiNbO<sub>3</sub> berechnet mit dem Darwin Formalismus. Die Deformationsamplitude der Stufenfunktion dieser Simulation beträgt  $\Delta d_{110}/d_{110} = 3.3 \times 10^{-4}$ . Die farbige Kurve illustriert die Verschiebung des Schwerpunktes und die Erhöhung der integralen Reflektivität  $\Delta R/R$ . (b) Schnitte durch die in (a) dargestellten Daten  $R(s, \Theta_{\text{hkl}})$  bei ausgewählten Propagationstiefen  $s$ . Die Farbe der Kurve kennzeichnet das jeweilige  $\Delta R/R$ .

$s$  bzw. Propagationszeiten  $\tau$  gezeigt. Die Reflektivität im unmodifizierten Zustand ( $s = 0 \mu\text{m}$ ,  $\tau = 0 \text{ps}$ ) ist als dicke schwarze Kurve dargestellt und zeigt für  $\Theta_{\text{hkl}} \approx 17.46^\circ$  eine maximale Reflektivität von  $\sim 80\%$ .

Bei der Propagation der Deformationswelle  $s > 0$  sind in Analogie zur Abbildung V.10 auf S. 112 innerhalb der Extinktionslänge zwei Kristallbereiche mit verschiedenen Netzebenenabständen  $d_{110}$  und  $d_{110}^*$  vorhandenen. Im Kontrast zur Abbildung V.12 auf S. 113 sind in diesem Beispiel die Bragg-Reflexionen im Beugungswinkel jedoch nur unzureichend voneinander getrennt. Im Kontur-Diagramm sind daher Interferenzen zwischen der Reflektivität der unterschiedlichen Netzebenen zu beobachten, die mit zunehmender Propagationstiefe ansteigen. In Abbildung V.20(b) ist für eine expansive Deformation mit dem Netzebenenabstand  $d_{110} > d_{110}^*$  der angeregten Probe eine kontinuierliche Verschiebung des Schwerpunktes der Bragg-Reflexion zu einem kleineren Beugungswinkel  $\Theta_{\text{hkl}}^* = 17.454^\circ$  zu beobachten. Zeitgleich folgt für  $s > 0$  eine Vergrößerung der Fläche unterhalb der winkelabhängigen Reflektivität. Diese Erhöhung der integralen Reflektivität  $\Delta R/R$  in Relation zum unangeregten Kristall wird anhand der Farbe der Kurven verdeutlicht. Liegt die Propagationstiefe der Deformationswelle außerhalb der doppelten Extinktionslänge der Bragg-Reflexion  $s > 2 \mu\text{m}$ , so ist die

Verschiebung des Schwerpunktes zum neuen Beugungswinkel  $\Theta_{hkl}^*$  nahezu vollständig erfolgt und die integrale Reflektivität nimmt ihren ursprünglichen Wert ( $\Delta R/R = 0$ ) ein.

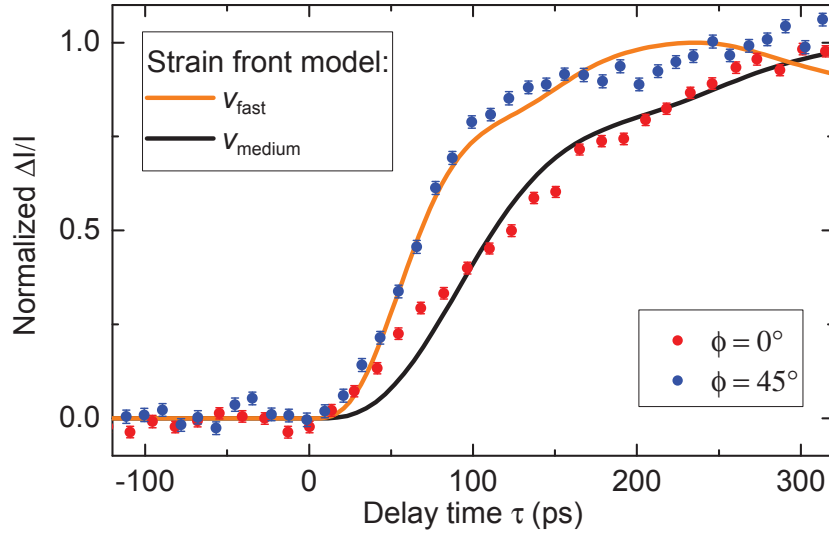
Mit Hilfe dieser Methode lassen sich die experimentell beobachteten Intensitätsänderungen  $\Delta I/I$  mit der berechneten Änderung der integralen Reflektivität  $\Delta R/R$  vergleichen. Hierzu



**Abbildung V.21:** Nach dem Darwin Formalismus berechnete Änderung der integralen Reflektivität  $\Delta R/R$  der (110) Bragg-Beugung von  $\text{LiNbO}_3$  für unterschiedliche Amplituden einer stufenförmigen expansiven (a,  $\Delta d_{110}/d_{110} > 0$ ) und kompressiven (b,  $\Delta d_{110}/d_{110} < 0$ ) Deformationswelle.

wird  $\Delta R/R$  in Analogie zur Gleichung IV.18 auf S. 85 berechnet, wobei statt der Photonenzahlen  $N_0$  und  $N_{\text{ex}}$  die integrale Reflektivität des Einkristalls vor:  $R(s=0)$  und nach:  $R(s>0)$  der Anregung des Kristalls verwendet wird. Die Resultate von  $\Delta R/R$  sind in Abbildung V.21 für die Propagation einer expansiven (a) und kompressiven (b) Verzerrungsfront in Abhängigkeit der Propagationstiefe  $s$  und der Amplitude der Deformation  $\Delta d_{110}/d_{110}$  aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sowohl die Steigung als auch die maximale Reflektivitätsänderung der Transienten durch die Deformationsamplitude moduliert werden. Für Amplituden oberhalb von  $|\Delta d_{110}/d_{110}| \gtrsim 4 \times 10^{-4}$  sind beide Bragg-Reflexionen ausreichend voneinander getrennt, wodurch die Interferenzeffekte verschwinden und an Bedeutung abnehmen.

Die experimentellen Transienten, die bereits in Abbildung V.16 auf S. 117 vorgestellt wurden, werden in Abbildung V.22 mit den berechneten Transienten verglichen, indem die jeweilige Transiente auf ihre maximale Signaländerung  $\Delta I/I$  normiert wird. Für die berechneten Transienten wird hierzu die Propagationstiefe der Deformationswelle in eine äquivalente Verzögerungszeit  $\tau$  mit Hilfe der zuvor erwähnten Schallgeschwindigkeiten der schnellen



**Abbildung V.22:** Normierte Intensitätsänderung  $(\Delta I/I)_{\text{norm}}$  der Transienten aus Abbildung V.16 auf S. 117. Die Messdaten für die zwei Rotationswinkel  $\phi$  der (110) Bragg-Reflexion des x-geschnittenen LiNbO<sub>3</sub>-Einkristalls werden durch die Punkte illustriert [24]. Die berechneten (Darwin Formalismus) Reflektivitätsänderungen  $\Delta R/R$  werden mit Hilfe der schwarzen und der orangenen Linie dargestellt. Die Propagationszeit wird mit den bekannten Schallgeschwindigkeiten ( $v_{\text{fast}}$  bzw.  $v_{\text{medium}}$ ) der Phononmoden mit einer Gruppengeschwindigkeit entlang der x-Achse berechnet [162]. Für einen Vergleich der gemessenen Transienten und der berechneten Reflektivitätsänderung eines perfekten Einkristalls werden alle Transienten auf ihr jeweiliges Maximum normiert.

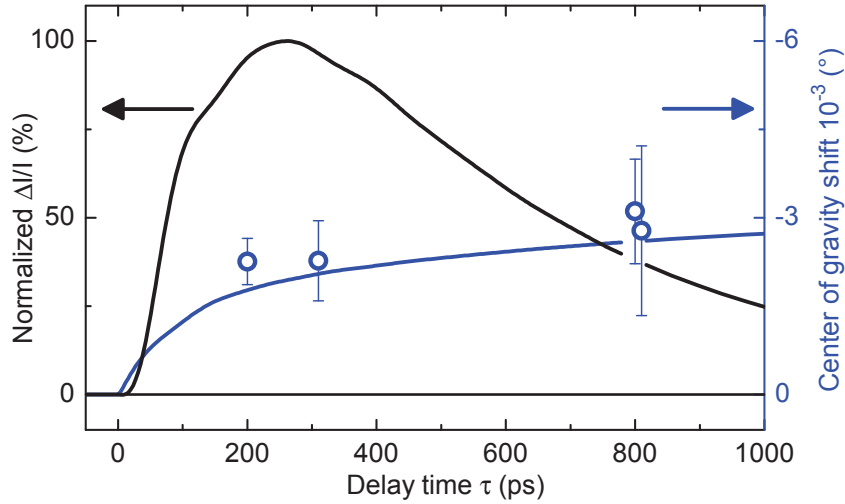
$v_{\text{fast}} = 6614 \text{ m/s}$ , longitudinalen ( $\phi = 45^\circ$ ) und der mittelschnellen  $v_{\text{medium}} = 4438 \text{ m/s}$ , überwiegend transversalen ( $\phi = 0^\circ$ ) Phononenmoden berechnet, die sich entlang der x-Achse ausbreiten können [162]. Es ist festzustellen, dass die experimentellen Messwerte mit ein und derselben Deformationsamplitude beschrieben werden können, insofern die berechneten Transienten auf das maximale  $\Delta R/R$  normiert werden. Der beste Überlapp mit der Schnelligkeit des Anstiegs der Transienten bietet die Deformationsamplitude von:

$$\frac{\Delta d_{110}}{d_{110}} = \pm 3.3 \times 10^{-4} \quad \text{mit :} \quad \Delta d_{110} = d_{110}^* - d_{110} \quad (\text{V.13})$$

Der Vergleich der beiden Grafiken in Abbildung V.21 zeigt, dass die Form der Transienten für eine kompressive oder eine expansive Deformationswelle so gut wie identisch sind. Unter Kenntnis der Schallgeschwindigkeiten mit dem beobachteten  $\Delta R/R$  kann somit zwar die Magnitude, jedoch nicht das Vorzeichen der Deformation bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde daher in Kapitel V.5 auf S. 119 die Schwerpunktverschiebung der *rocking curve* bei  $\tau = 800 \text{ ps}$  gemessen. Für diese Verzögerungszeit ist die Schwerpunktverschiebung zu 85% erfolgt und korrespondiert zu einer expansiven Deformationsamplitude von  $\Delta d_{110}^{\text{rc}}/d_{110}^{\text{rc}} \approx +(2 \pm 0.5) \times 10^{-4}$ .

In der Abbildung V.23 werden die normierte Reflektivitätsänderung  $(\Delta I/I)_{\text{norm}}$  (schwarze Linie, linke Achse) und die Schwerpunktverschiebung  $\Delta \delta$  (blaue Linie, rechte Achse) für die

berechnete *rocking curve* in Abhängigkeit der Propagationszeit  $\tau$  direkt gegenübergestellt. Weitere Messwerte der Verschiebung der *rocking curves* zu verschiedenen Verzögerungszeitpunkten sind als blaue Kreise eingezeichnet. Der Vergleich zwischen den beiden Methoden verdeutlicht, dass sich die Deformationsamplitude einfacher und mit einem deutlich kleineren Fehler aus der integralen Reflektivitätsänderung bestimmen lässt, da für diese bei einer geringen Verzögerungszeit ( $\tau < 300$  ps) eine hohe Dynamik vorliegt. Als Deformationsamplitude wird daher der zuvor abgeschätzte Wert von  $\Delta d_{110}/d_{110} = +3.3 \times 10^{-4}$  genutzt.

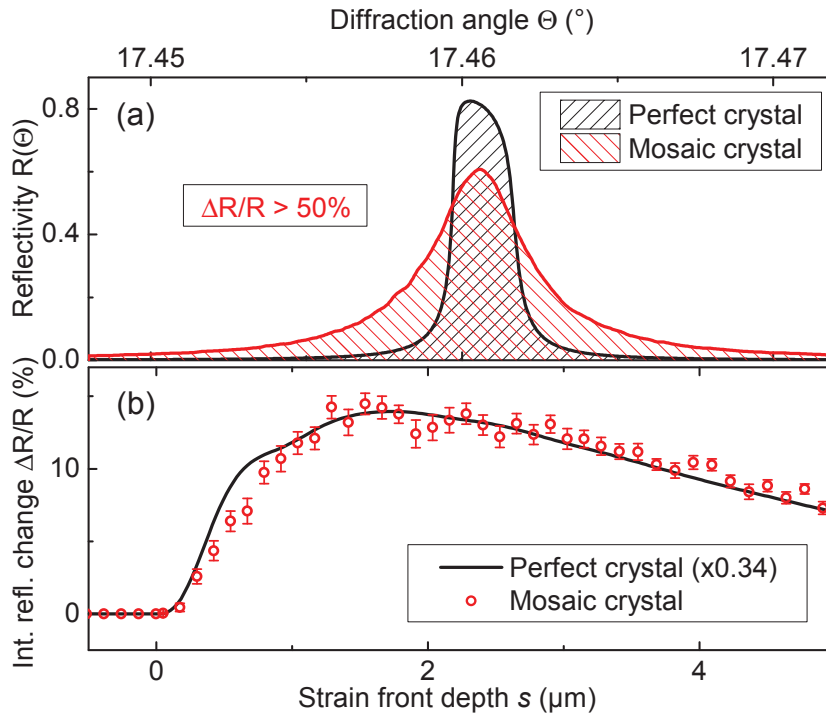


**Abbildung V.23:** Reproduziert nach Abbildung 3(c) in Referenz [24]. Berechnete Reflektivitätsänderung  $(\Delta I/I)_{\text{norm}}$  (schwarze Linie, linke Achse) und Schwerpunktverschiebung der Bragg-Reflexion  $\Delta\delta$  (blaue Linie, rechte Achse) für die Deformationsamplitude  $\Delta d_{110}/d_{110} = +3.3 \times 10^{-4}$  in Abhängigkeit von der Propagationszeit  $\tau$ . Die experimentell bestimmten Schwerpunktverschiebungen zu verschiedenen Verzögerungszeitpunkten werden mit Hilfe der blauen Kreise eingezeichnet.

## V.7 Einfluss der Mosaizität auf die Kristall-Reflektivität $\Delta R/R$

Der in Abbildung V.22 gezeigte Vergleich der berechneten und der gemessenen Transienten beruht auf einer Normierung auf das jeweilige Maximum. Ohne die Normierung zeigen die berechneten Transienten eine Signalstärke oberhalb von  $\Delta I/I > 40\%$ . Die gemessenen Transienten hingegen, die in der Abbildung V.16 auf S. 117 unnormiert dargestellt sind, weisen eine viel geringere maximale Signalstärke von lediglich  $\Delta I/I \approx 10\%$  auf. Die Betrachtungen dieses Kapitels dienen zum Nachweis, dass diese Diskrepanz primär auf die Unvollkommenheit des  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristalls zurückzuführen ist.

Hierzu wird in Analogie zum vorhergehenden Kapitel V.6 die transiente Reflektivitätsänderung aufgrund der Propagation einer expansiven Deformationswelle mit derselben Amplitude (Gleichung V.13) für einen imperfekten Kristall berechnet. In Realität besteht ein Einkristall typischerweise aus vielen mosaikartigen und verkippten Kristalliten (siehe Abbildung II.11



**Abbildung V.24:** (a) Winkelabhängige Reflektivität der (110) Bragg-Reflexion für einen perfekten (schwarz) und einen imperfekten (rot)  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristall. (b) Transiente Modulation der Reflektivität durch die Propagation einer Deformationswelle mit einer Amplitude von  $\Delta d_{110}/d_{110} = 3.3 \times 10^{-4}$  für den imperfekten Einkristall aus (a) (rote Punkte) zusammen mit dem reskalierten Transiente ( $\Delta R/R \times 0.34$ ) eines perfekten Kristalls (schwarze Linie).

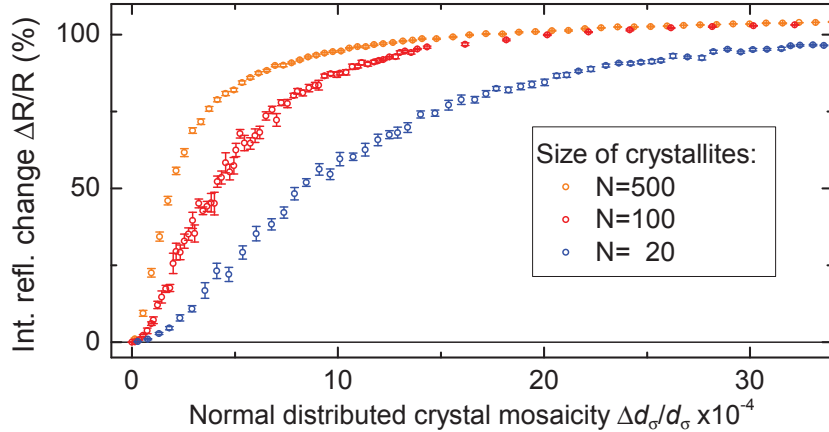
auf S. 31). In der Simulation wird diese Unvollkommenheit vereinfacht, indem angenommen wird, dass der Einkristall im unangeregten Zustand aus Kristalliten mit einer festen Anzahl von  $N = 100$  Schichten mit jeweils einem identischen Netzebenenabstand  $d_{110}^*$  besteht. Hierbei liegt für das gesamte Ensemble von Kristalliten eine Normalverteilung von  $d_{110}^*$  um den unmodifizierten Netzebenenabstand  $d_{110}$  mit einer Schwankungsbreite von  $\Delta d_{110}/d_{110} \approx 4 \times 10^{-4}$  vor.

Die Resultate der so berechneten Transienten des imperfekten Einkristalls werden in der Abbildung V.24(b) durch rote Punkte dargestellt. Zur Reduzierung des Fehlers wird die Simulation mehrfach durchgeführt und über benachbarte Punkte mit ähnlicher Propagationstiefe gemittelt. Zum Vergleich ist die transiente Reflektivitätsänderung des perfekten Einkristalls mit einer reskalierten Signalamplitude von  $\Delta R/R \times 0.34$  als schwarze Linie eingezeichnet. Anhand der sehr guten Übereinstimmung der beiden Kurven wird deutlich, dass die Mosaizität zwar eine Abnahme der Signalstärke verursacht, aber der zeitliche Verlauf der Transiente nahezu unabhängig von der Mosaizität des Einkristalls ist.

In der Abbildung V.24(a) ist zudem die winkelabhängige Reflektivität der (110) Bragg-Reflexion für den perfekten (schwarz) und den imperfekten Kristall (rot) einer statischen Probe gezeigt. Für den imperfekten Einkristall ist eine Zunahme der integralen Reflektivität um etwa 50 % festzustellen. Wie in Abbildung II.12 auf S. 32 illustriert wurde, führt eine

Erhöhung der Unordnung in Form einer elastischen Verbiegung des Quarz-Einkristalls zu einer Zunahme der integralen Reflektivität [166]. Diese Beobachtung kann auf die Mosaizität des verwendeten LiNbO<sub>3</sub>-Kristalls übertragen werden, wobei ein imperfekter Einkristall mit einer gegebenen statischen Unordnung dem verbogenen Quarz-Kristall gleicht.

In Abbildung V.25 wird die Zunahme der integralen Reflektivität  $\Delta R/R$  der (110) Bragg-Reflexion in Abhängigkeit der Kristallitgröße von  $N = 20, 100, 500$  Schichten und der Schwan-  
kungsbreite des Netzebenenabstands  $\Delta d_\sigma/d_\sigma$  dargestellt. In allen Fällen ist eine Erhöhung der



**Abbildung V.25:** Berechnete Reflektivitätsänderung der (110) Bragg-Reflexion eines imperfekten LiNbO<sub>3</sub>-Einkristalls für verschiedene Kristallitgrößen in Abhängigkeit vom normalverteilten Mosaizitätsgrad  $\Delta d_\sigma/d_\sigma$ .

Reflektivität bei einer Zunahme der Unordnung zu beobachten. Hierbei ist die Reflektivität umso höher, je größer die Unordnung im Kristall ist. Umgekehrt ist die Zunahme der Reflektivität umso geringer, je größer die bereits vorhandene Unordnung ist. Die zusätzliche Zunahme der Reflektivität eines Einkristalls durch eine zeitabhängige Unordnung, z.B. in Form einer propagierenden Deformationswelle, ist demzufolge vom Anstieg der Kurven, d.h. von der bereits vorhandenen Unordnung, abhängig. Die Amplitude der Reflektivitätsänderung aufgrund der Propagation der Deformationswelle wird demzufolge ebenfalls durch die initiale Mosaizität des LiNbO<sub>3</sub>-Einkristalls bestimmt. Diese lässt sich aufgrund des schwankenden Photonenflusses und der Strahldivergenz der Röntgenoptik für die vorliegende Femtosekunden-Röntgenquelle nur sehr schwer ermitteln. Die Invarianz der Form der berechneten Transienten von der Mosaizität in Abbildung V.24(b) rechtfertigt jedoch den Vergleich mit den normierten Transienten der Messdaten.

## V.8 Abschätzung der Mechanismen zur Stress-Erzeugung

Zusammenfassend wird anhand der durchgeführten Experimente beobachtet, dass eine elektronische Anregung via Zwei-Photonen-Absorption durch einen 400 nm Laserimpuls eine mechanische Spannung im LiNbO<sub>3</sub>-Kristalls hervorruft, sodass eine expansive Deformationswelle mit

einer hohen Amplitude von  $\Delta d_{110}/d_{110} = +3.3 \times 10^{-4}$  von der Oberfläche in den Kristall hinein propagiert. Zudem wird eine Modulation der Propagationsgeschwindigkeit der Deformationswelle mit einer vierzähligen Symmetrie beobachtet, welche abhängig von der Ausrichtung der Laserpolarisation relativ zur kristallographischen c-Achse des Kristalls ist.

Wie im Grundlagenkapitel II.3 auf S. 18 bereits beschrieben wurde, gibt es im Wesentlichen drei Kopplungsmechanismen, durch die eine ultraschnelle optische Anregung eine sofortige mechanische Spannung im Kristall erzeugt wird und (kohärente) akustische Phonon-Wellenpakete induziert werden können. Hierzu gehören das elektronische Deformationspotential der Elektronen und Löcher, die anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung und der piezoelektrische Effekt mit Hilfe einer induzierten makroskopischen elektrischen Polarisation.

Eine Deformation des Kristalls durch einen isotropen Druck führt zu einer Relativverschiebung der Energie der elektronischen Bänder, was durch das sogenannte Deformationspotential beschrieben wird. Umgekehrt führt eine optische Interband-Anregung zur Umverteilung von Elektronen zwischen verschiedenen Bändern und somit zu einer quasi-instantanen mechanischen Spannung (*stress*). Hierzu wird typischerweise die Energiedichte des Systems  $E^{\text{el}}/V$  als Funktion des hydrostatischen Verzerrungstensors  $\varepsilon_{i,i}$  (*strain*) betrachtet [11]:

$$\frac{E^{\text{el}}(\varepsilon)}{V} = \frac{1}{V} \left( \sum_{i,\mathbf{k}} E_{i,\mathbf{k}}^{\text{cb}}(\varepsilon) f_{i,\mathbf{k}}^{\text{cb}} - \sum_{i,\mathbf{k}} E_{i,\mathbf{k}}^{\text{vb}}(\varepsilon) f_{i,\mathbf{k}}^{\text{vb}} \right) \quad (\text{V.14})$$

Die Energiedichte ist von den Energien der Leitungsband-  $E_{i,\mathbf{k}}^{\text{cb}}$  und Valenzbandzustände  $E_{i,\mathbf{k}}^{\text{vb}}$  und der Besetzung der Zustände mit der Elektron- und Loch-Verteilungsfunktionen  $f_{i,\mathbf{k}}^{\text{cb}}$ , bzw.  $f_{i,\mathbf{k}}^{\text{vb}}$  abhängig. Eine Deformation des Kristalls wird üblicherweise durch den Verzerrungstensor  $\varepsilon_{i,j}$  beschrieben und kann sowohl aus einer Streckung ( $\varepsilon_{i,i}$ ) als auch aus einer Scherung des Kristallgitters ( $\varepsilon_{i,j} \forall i \neq j$ ) bestehen, wodurch diese Energiedichte modifiziert wird. In Einkristallen wird die hydrostatische mechanische Spannung  $P_{\text{el}}$  (entspricht einem isotropen Druck entsprechend der Kristallsymmetrie) durch die Gleichung V.15 beschrieben, die folgende Abhängigkeit zwischen der Deformation des Kristalls und der Modulation der Bandstruktur aufweist [11]:

$$P_{\text{el}}(\varepsilon) = \frac{1}{V} \frac{\partial E^{\text{el}}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \quad (\text{V.15})$$

Ist der Abstand der Leitungsband- und Valenzbandzustände bei einer elektronischen Interband-Anregung für einige der k-Werte innerhalb der Brillouin-Zone nicht konstant, so kann dies eine mechanische Spannung innerhalb des Kristallgitters hervorrufen [11]. In Festkörpern ist typischerweise eine starke Abhängigkeit der Bandstruktur von der Deformation festzustellen, wobei häufig zwischen zwei Arten unterschieden wird: Eine Modulation des Abstands der Bandlücke (a) oder der Form der Bänder (b). Wird die Form der Bänder der elektronischen Bandstruktur modifiziert, so wird dies häufig über den Grüneisenparameter beschrieben, welcher zur Beschreibung der Verspannung von optisch angeregten Metallen dient [11, 340, 341].



Für Isolatoren oder Halbleiter ist zu erwarten, dass eine elektronische Anregung einen dominanten Einfluss auf den Abstand der Bänder der elektronischen Bandstruktur hat [11]. Anstatt über alle an der Erzeugung der Elektron-Loch-Paare beteiligten Zustände ( $k$ -Werte) zu summieren, kann in einer Approximation die Änderung der Bandlücke der Valenz- und Leitungsbänder betrachtet werden, was durch das elektronische Deformationspotential  $a_{\text{def pot}}$  beschrieben wird [11]:

$$\frac{\partial E_{i,\mathbf{k}}^{\text{cb}}(\varepsilon) - \partial E_{i,\mathbf{k}}^{\text{vb}}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \approx a_{\text{def pot}} \quad (\text{V.16})$$

Hat eine hydrostatische mechanische Spannung hauptsächlich einen Einfluss auf die Größe der Bandlücke und nicht auf die Form der Bänder, wie z.B. nach einer optischen Interband-Anregung in Halbleitern [12, 13], so bietet die folgende Gleichung eine gute Näherung [11]:

$$P_{\text{el}} = \frac{1}{V} \frac{\partial E^{\text{el}}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \approx n_{\text{e-h}^+} a_{\text{def pot}} \quad \text{mit : } a_{\text{def pot}} = B_0 \frac{\partial E_{\text{gap}}}{\partial P} \quad (\text{V.17})$$

Für die Anregungsdichte  $n_{\text{e-h}^+}$ , die für das angeregte Volumen in Gleichung V.11 auf S. 105 abgeschätzt wurde, lässt sich die mechanische Spannung  $P_{\text{el}}(x)$  mit Hilfe der Gleichung V.17 über das Deformationspotential  $a_{\text{def pot}}$  zusammen mit dem Kompressionsmodul (*bulk modulus*)  $B_0$  berechnen [11]. Für die Variation der Bandlücke als Funktion eines gleichmäßigen Drucks auf den Kristall  $\partial E_{\text{gap}}/\partial P$  kann für  $\text{LiNbO}_3$ , basierend auf den berechneten Bandstrukturen in Referenz [14], der Wert  $\partial E_{\text{gap}}/\partial P \approx 9 \times 10^{-12} \text{ eV/Pa}$  abgeschätzt werden. Für die Kristallverzerrung  $\Delta d_{\text{el}}/d_{\text{el}}$  entlang einer Raumrichtung (Faktor 1/3) lässt sich somit folgender Wert abschätzen [24]:

$$\frac{\Delta d_{\text{el}}}{d_{\text{el}}} \approx \frac{1}{3} n_{\text{e-h}^+} B_0 \frac{\partial E_{\text{gap}}}{\partial P} \approx 2.0 \times 10^{-5} \quad (\text{V.18})$$

In Analogie zum Deformationspotential des elektronischen Systems kann die zu erwartende Deformationsamplitude des Kristalls aufgrund einer Umbesetzung der Bandstruktur des Phononen-Systems abgeschätzt werden. Die Energiedichte  $E^{\text{ph}}(\varepsilon)/V$  und der hydrostatische Druck  $P_{\text{ph}}(\varepsilon)$  des Phononen-Systems bei einer Verzerrung des Kristallgitters kann durch folgende Gleichungen berechnet werden [11]:

$$\frac{E^{\text{ph}}(\varepsilon)}{V} = \sum_{i,\mathbf{k}} \hbar \omega_{i,\mathbf{k}}^{\text{ph}} [1 + \varepsilon \gamma_{i,\mathbf{k}}] n_{i,\mathbf{k}} \quad (\text{V.19})$$

$$P_{\text{ph}}(\varepsilon) = \frac{1}{V} \frac{\partial E^{\text{ph}}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \quad (\text{V.20})$$

Die Verteilungsfunktionen  $n_{i,\mathbf{k}}$  ist für eine Energie des Phonons  $\hbar \omega_{i,\mathbf{k}}^{\text{ph}}$  in Abhängigkeit des Wellenvektors  $\mathbf{k}$  eines Phononenzweiges  $i$  durch die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion bei einer endlichen Temperatur des Kristallgitter gegeben. Die Variation der Phononen-Bandstruktur in Abhängigkeit der Verzerrung des Kristallgitters kann durch den Grüneisenparameter  $\gamma_{i,\mathbf{k}}$  beschrieben werden.

Wie bereits in Kapitel II.3 auf S.18 erwähnt wurde, wird die überschüssige Energie einer elektronischen Anregung sehr schnell an das Phononen-System abgegeben. Dieser Nicht-Gleichgewichtszustand mit heißen Phononen thermalisiert anschließend, wobei das dabei entstehende inkohärente Phononengas zu einer erhöhten Temperatur des Kristallgitters beiträgt und somit die Phononen-Bandstruktur bzw. die mechanische Spannung im Kristallgitter verändert. Die hydrostatische Verzerrung durch eine Umbesetzung der Phononen-Bandstruktur kann durch die Erhöhung der Temperatur und den Wärmeausdehnungskoeffizienten des Kristalls wie folgt abgeschätzt werden [11]:

$$P_{\text{ph}} \approx \alpha_x B_0 \Delta T_{\text{pump}} \quad \text{mit :} \quad \Delta T_{\text{pump}} = \frac{n_{\text{e}^- \text{h}^+} E_{400\text{nm}}}{C_v} \quad (\text{V.21})$$

Für den maximal möglichen Temperaturanstieg  $\Delta T_{\text{pump}}$  in dem abgefragten Volumen wird angenommen, dass die gesamte Energie eines Anrege-Impulses absorbiert wird und vollständig strahlungslos zu einer Erwärmung des Kristalls führt. Unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen  $C_v = 633 \text{ J/K/kg}$  und der Dichte von LiNbO<sub>3</sub> bei Raumtemperatur  $\varrho = 4.64 \text{ g/cm}^3$  ist zwischen zwei Röntgenimpulsen ein maximaler Temperaturanstieg von:

$$\Delta T_{\text{pump}} = \frac{1}{3} \frac{T_{\text{pI}} E_{400\text{nm}}}{A_{\text{ellipse}} \varrho C_v \alpha_{2\text{Ph}}^{-1}} \approx 4.7 \text{ K} \quad (\text{V.22})$$

möglich [35, 62, 342]. Die Verwendung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Raumtemperatur  $\alpha_x = 14.1 \times 10^{-6} / \text{K}$  entlang der x-Achse (Expansion entlang z-Achse:  $\alpha_z = 4.1 \times 10^{-6} / \text{K}$ ) erlaubt eine maximale Expansion des Kristalls entlang der x-Achse mit [343]:

$$\left. \frac{\Delta d_{\text{ph}}}{d_{\text{ph}}} \right|_x = \alpha_x \Delta T_{\text{pump}} \approx 6.6 \times 10^{-5} \quad (\text{V.23})$$

Diese konservativ abgeschätzten Werte stellen jeweils eine obere Grenze dar und sind deutlich kleiner als die experimentell bestimmte Deformationsamplitude. Zusätzlich würde für beide Mechanismen aufgrund der mechanischen Spannung eine isotrope Verzerrung hervorgerufen werden, die nach dem sehr schnellen Thermalisieren der elektronischen Anregung die Symmetrie des Kristalls aufweist. Folglich kann die observierte vierzählige Symmetrie der Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von  $\phi$  zwischen der kristallographischen c-Achse und der Laserpolarisation nicht durch diese Effekte erklärt werden.

Der dritte Mechanismus, durch den eine mechanische Spannung im Inneren des Kristalls verursacht werden kann, ist der *bulk-photovoltaic effect*, der durch den Ein-Photon-Verschiebestrom hervorgerufen wird [19, 20]. Wie in Kapitel II.2 auf S. 11 erläutert, tritt dieser bei resonanter Absorption von Licht auf und ist dabei proportional zur Intensität des eingestrahlten Lichtes. Die Kopplung an das Kristallgitter erfolgt hierbei über den piezoelektrischen Effekt und eine makroskopische elektrische Polarisation, die durch diesen Verschiebestrom hervorgerufen wird. Der Ein-Photon-Verschiebestrom konnte bereits an LiNbO<sub>3</sub> beobachtet werden [22] und wird über den Leitfähigkeitstensor  $\alpha_{ijk}$  dritter Ordnung beschrieben, welcher sich entsprechend der

Kristallsymmetrie von  $\text{LiNbO}_3$  auf die in Gleichung II.3 auf S. 14 dargestellte Weise reduziert. Die Komponenten  $J_x$ ,  $J_y$  und  $J_z$  des Ein-Photon-Verschiebestroms in Abhängigkeit der Kombinationen der optischen elektrischen Felder und deren Häufigkeit entsprechend der möglichen Permutationen werden in der Tabelle V.4 aufgelistet.

<i>shift current-component</i>			Applied electric fields	Possible field permutations
$J_x$	$J_y$	$J_z$		
0	$-\alpha_{yyy}$	$\alpha_{zxx}$	$E_x \ E_x$	1
0	$\alpha_{yyy}$	$\alpha_{zxx}$	$E_y \ E_y$	1
0	0	$\alpha_{zzz}$	$E_z \ E_z$	1
0	$\alpha_{xxz}$	0	$E_y \ E_z$	2
$\alpha_{xxz}$	0	0	$E_z \ E_x$	2
$-\alpha_{yyy}$	0	0	$E_x \ E_y$	2

**Tabelle V.4:** Tabelle I aus Referenz [24]. Der Leitfähigkeitstensor  $\sigma_{ijk}^{(2)}$  dritter Ordnung hat 27 Einträge. Gemäß der  $3m$  Punktgruppe von  $\text{LiNbO}_3$  wird der Ein-Photon-Verschiebestrom-Leitfähigkeitstensor  $\alpha_{ijk}$  (Gleichung II.3 auf S. 14) mit Hilfe von 4 unabhängigen Parametern beschrieben, die jeweils von der Frequenz des elektrischen Feldes abhängen [24].

Durch die unzureichende lineare intrinsische Absorption im Spektralbereich der 400 nm Anrege-Impulse (vgl. Abbildung V.1 auf S. 95) aufgrund der zu großen Bandlücke ( $E_{\text{gap}} = 3.7 \text{ eV} \hat{=} 335 \text{ nm}$ ) ist dieser Mechanismus ebenfalls zur Erklärung der experimentellen Beobachtungen ungeeignet.

## V.9 Stress-Erzeugung durch den Zwei-Photonen-Verschiebestrom

Die drei bislang vorgestellten Mechanismen können keine ausreichende Beschreibung der experimentellen Beobachtungen liefern. Daher wird der Zwei-Photonen-Verschiebestrom als eine weitere Kopplungsmöglichkeit vorgeschlagen, der eine ausreichend starke und anisotrope mechanische Spannung im Kristall erzeugen kann. Dieser wird durch die Zwei-Photonen-Absorption der 400 nm Strahlung hervorgerufen und generiert eine langlebige elektrische Polarisation. Das elektrische Feld dieser makroskopischen Polarisation koppelt durch die starke piezoelektrische Wechselwirkung von  $\text{LiNbO}_3$  an das Gitter des Kristalls. Durch die homogene Anregung des Volumens wird eine Deformationswelle in Übereinstimmung mit den erlaubten Phononmoden erzeugt, die senkrecht zur Oberfläche in den Kristall hinein propagiert.

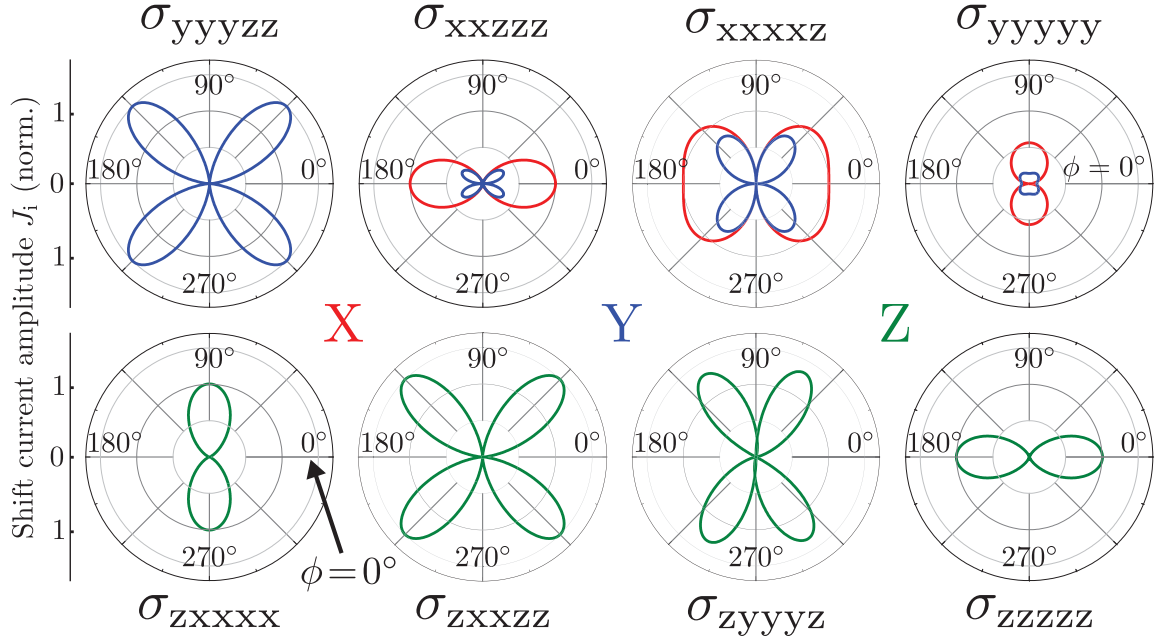
Für die Zwei-Photonen-Anregung ist der Zwei-Photonen-Verschiebestrom entsprechend der Gleichung II.8 auf S. 18 zu betrachten [24]. Die  $i$ -te Komponente dieses Stroms  $J_i^{2\text{Phts}}$  ist durch die Interaktion mit den vier optischen elektrischen Feldern, zusammen mit dem Leitfähigkeitstensor  $\sigma_{ijklm}$  fünfter Ordnung gegeben. Im Allgemeinen besitzt der Leitfähigkeitstensor  $\sigma_{ijklm}$  243 Komponenten und kann unter Kenntnis der  $3m$  Punktgruppe des ferroelektrischen  $\text{LiNbO}_3$ -Kristalls auf 8 unabhängige Komponenten reduziert werden, die von der Richtung und der Frequenz der elektrischen Felder abhängen [24, 35, 344].

<i>shift current-component</i>			Applied electric fields	Possible field permutations
$J_x$	$J_y$	$J_z$		
0	$-\frac{3}{5}\sigma_{yyyyy}$	$\sigma_{zxxxx}$	$E_x \ E_x \ E_x \ E_x$	1
$-\frac{3}{5}\sigma_{yyyyy}$	0	0	$E_x \ E_x \ E_x \ E_y$	4
$\sigma_{xxxxz}$	0	0	$E_x \ E_x \ E_x \ E_z$	4
0	$-\frac{1}{5}\sigma_{yyyyy}$	$\frac{1}{3}\sigma_{zxxxx}$	$E_x \ E_x \ E_y \ E_y$	6
0	$\frac{1}{3}\sigma_{xxxxz}$	$-\sigma_{zyyyz}$	$E_x \ E_x \ E_y \ E_z$	12
0	$-\sigma_{yyzzz}$	$\sigma_{zxzzz}$	$E_x \ E_x \ E_z \ E_z$	6
$-\frac{1}{5}\sigma_{yyyyy}$	0	0	$E_x \ E_y \ E_y \ E_y$	4
$\frac{1}{3}\sigma_{xxxxz}$	0	0	$E_x \ E_y \ E_y \ E_z$	12
$-\sigma_{yyzzz}$	0	0	$E_x \ E_y \ E_z \ E_z$	12
$\sigma_{xxzzz}$	0	0	$E_x \ E_z \ E_z \ E_z$	4
0	$\sigma_{yyyyy}$	$\sigma_{zxxxx}$	$E_y \ E_y \ E_y \ E_y$	1
0	$\sigma_{xxxxz}$	$\sigma_{zyyyz}$	$E_y \ E_y \ E_y \ E_z$	4
0	$\sigma_{yyzzz}$	$\sigma_{zxzzz}$	$E_y \ E_y \ E_z \ E_z$	6
0	$\sigma_{xxzzz}$	0	$E_y \ E_z \ E_z \ E_z$	4
0	0	$\sigma_{zzzzz}$	$E_z \ E_z \ E_z \ E_z$	1

**Tabelle V.5:** Tabelle II aus Referenz [24]. Zwei-Photonen-Verschiebestrom-Leitfähigkeitstensor  $\sigma_{ijklm}$  fünfter Ordnung gemäß der  $3m$  Punktgruppe von LiNbO<sub>3</sub>. Der Tensor  $\sigma_{ijklm}$  hat 243 Einträge und ist für jede Frequenz des elektrischen Feldes durch 8 unabhängige Parameter beschrieben [24]. Für die gewählte experimentelle Geometrie ist die Amplitude von  $E_x$  konstant und die  $E_y$  bzw.  $E_z$  Komponente oszilliert sinus- bzw. cosinus-förmig bei der  $\phi$  Drehung um die x-Achse.

Die Ströme  $J_x$ ,  $J_y$  und  $J_z$  werden in Abhängigkeit der 8 unabhängigen Komponenten des Leitfähigkeitstensors  $\sigma_{ijklm}$  in der Tabelle V.5 aufgelistet. Mit Hilfe der Polar-Diagramme in Abbildung V.26 werden diese Verschiebestrome entlang der jeweiligen Kristallrichtung illustriert, die anhand der Konturfarbe von  $J_x$  (rot),  $J_y$  (blau) und  $J_z$  (grün) ersichtlich sind. Hierbei veranschaulicht der radiale Wert die Amplitude des Zwei-Photonen-Verschiebestroms in Abhängigkeit der Kristallausrichtung, die durch den Rotationswinkel  $\phi$  definiert ist (vgl. Abbildung V.15 auf S. 116). Weiterhin werden die Linearkombinationen der optischen elektrischen Felder zusammen mit der Häufigkeit entsprechend der möglichen Permutationen in Tabelle V.5 berücksichtigt.

Für die in dieser Arbeit gewählte experimentelle Geometrie (Abbildung V.14 auf S. 115) wird der 400 nm Anrege-Impuls nahezu unter dem Brewster-Winkel eingestrahlt. Zwar zeigt der optisch anisotrope LiNbO<sub>3</sub>-Kristall eine hohe Doppelbrechung, doch ist eine Modifikation der Anregungsdichte aufgrund einer unterschiedlich guten Einkopplung des p-polarisierten Laserstrahls ausschließbar. Somit bleibt der Betrag der elektrischen Feldkomponente  $E_x$  bei einer Rotation  $\phi$  um die x-Achse konstant. Der Betrag der Feldkomponenten  $E_y$  und  $E_z$  entlang der y- bzw. der z-Kristallrichtung oszilliert dagegen sinus- bzw. cosinus-förmig mit der in Abbildung V.15 auf S. 116 illustrierten Abhängigkeit. Anhand dieser Betrachtung ist für insgesamt sechs Komponenten des Verschiebestroms eine vierzählige Symmetrie festzustellen. Diese ist



**Abbildung V.26:** Reproduziert nach Abbildung 4 in Referenz [24]. Polar-Diagramm-Darstellung von  $J_i^{2\text{ Phts}} \propto \sigma_{ijklm} E_j E_k E_l E_m$  für die 8 unabhängigen Komponenten des Leitfähigkeitstensors  $\sigma_{ijklm}$  fünfter Ordnung entlang der Richtungen  $J_x$  (rot),  $J_y$  (blau) und  $J_z$  (grün) in Abhängigkeit der Kristallausrichtung mit dem Rotationswinkel  $\phi$  (Abbildung V.15 auf S. 116).

vergleichbar mit den experimentellen Beobachtungen und deutet auf einen Zusammenhang zwischen dem Kristallgitter und dem Zwei-Photonen-Verschiebestrom hin.

## V.10 Kopplung von elektrischer Polarisation und Kristallgitter

Das zeitliche Integral des Zwei-Photonen-Verschiebestroms resultiert in einer lokalen, makroskopischen Polarisation des Kristalls [23, 345]. Für die Kopplung dieser elektrischen Polarisation an das Kristallgitter ist der piezoelektrische Effekt verantwortlich, der innerhalb des LiNbO<sub>3</sub>-Kristalls eine mechanische Spannung ausübt und infolgedessen zur Erzeugung von Deformationswellen führt [24, 35].

$$\begin{pmatrix} S_{xx} & S_{xy} & S_{xz} \\ S_{yx} & S_{yy} & S_{yz} \\ S_{zx} & S_{zy} & S_{zz} \end{pmatrix} = 10^{-12} \frac{\text{C}}{\text{N}} \times \left[ \begin{pmatrix} 0 & -41.6 & 69.2 \\ -41.6 & 0 & 0 \\ 69.2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot E_x + \begin{pmatrix} -20.8 & 0 & 0 \\ 0 & 20.8 & 69.2 \\ 0 & 69.2 & 0 \end{pmatrix} \cdot E_y + \begin{pmatrix} -0.85 & 0 & 0 \\ 0 & -0.85 & 0 \\ 0 & 0 & 6.0 \end{pmatrix} \cdot E_z \right] \quad (\text{V.24})$$

Mit Hilfe der aus der Literatur bekannten Komponenten des piezoelektrischen Tensors  $d_{ijk}$  kann die Kopplungsstärke zwischen der elektrischen Polarisation und der Kraft auf das Gitter entsprechend der Gleichung II.10 auf S. 22 bestimmt werden. Hieraus ergeben sich die Kom-

ponenten des Verzerrungstensors  $S_{ij}$  in Gleichung V.24, die eine Abschätzung über die Stärke und die Art der Kristallverzerrung bei einem angelegten elektrischen Feld bieten. Zusätzlich zu den Diagonalelementen ( $S_{ii}$ ), die die Streckung beschreiben, geben die gemischten Terme ( $S_{ij}$ ) eine Auskunft über die induzierte Scherung des Kristalls. Die gewählte experimentelle Geometrie in Abbildung V.14 auf S. 115 erlaubt lediglich die Messung einer Deformation entlang der x-Achse. Folglich können nur die blau markierten Komponenten in der Gleichung V.24 mit einem Anteil in x-Richtung direkt nachgewiesen werden.

Eine quantitative Gegenüberstellung der blau markierten Kopplungsstärken ( $S_{xx}$ ) zeigt, dass zum Erzielen der gleichen Kristallverzerrung eine 25-fach stärkere elektrische Polarisierung von  $E_z$  verglichen zu  $E_y$  durch den Verschiebestrom notwendig wäre. Wie bereits die Verschiebestrom-Amplitude in Abhängigkeit der Kristallausrichtung mit dem Rotationswinkel  $\phi$  in Abbildung V.26 gezeigt hat, weisen zwei Komponenten in z-Richtung ( $J_z$ ) und alle vier Komponenten in y-Richtung ( $J_y$ ) eine vierzählige Symmetrie auf. Für den hypothetischen Fall, dass die optische Anregung weder einen Strom  $J_x = 0$  noch  $J_y = 0$  erzeugt, entsteht keine elektrische Polarisierung entlang der x- und y-Richtung. Um dennoch die experimentellen Beobachtungen zu erklären, müssten die beiden Verschiebestrom-Tensorkomponenten  $\sigma_{zyyyz}$  und/oder  $\sigma_{zxzzz}$  unwahrscheinlich hohe Werte annehmen. Hierzu kann mit der experimentell bestimmten Deformationsamplitude  $S_{xx} \approx \Delta d_{110}/d_{110}$  das benötigte elektrische Feld in y- und in z-Richtung mit  $E_y \approx 1.6 \times 10^5 \text{ V/cm}$  und  $E_z \approx 3.9 \times 10^6 \text{ V/cm}$  abgeschätzt werden [24].

Zum Vergleich kann aus bereits bekannten Zwei-Photonen-Anregungsexperimenten an  $\text{LiNbO}_3$ , die die Änderung der Brechungsindizes untersuchen, eine obere Grenze für das erzeugte elektrische Feld im vorliegenden Experiment abgeschätzt werden [23]. Für das aus der Literatur bekannte Dipolmoment (16 Debye) und die im vorliegenden Experiment abgeschätzte Anregungsdichte  $n_{e-h+}$  der Zwei-Photonen-Absorption ergibt sich ein Wert von  $E_{z,\Delta n} \approx 1.1 \times 10^5 \text{ V/cm}$ . Aufgrund der schwachen Kopplung über den piezoelektrischen Tensor  $d_{ijk}$  zwischen dem Kristallgitter und dem elektrischen Feld  $E_z$  müsste  $J_z$  aber um das 35-fache größer sein. Daraus folgt, dass  $J_z$  für die Erzeugung der Deformationswellen höchstwahrscheinlich von vernachlässigbarer Bedeutung ist [23, 24, 35].

Infolgedessen ist es ausreichend, nur die Verschiebestrom-Komponenten ( $J_x$  und  $J_y$ ) senkrecht zur z-Achse zu betrachten. Diese werden durch die Komponenten  $\sigma_{yyzzz}$ ,  $\sigma_{xxzzz}$ ,  $\sigma_{xxxxz}$  und  $\sigma_{yyyyy}$  des Leitfähigkeitstensors und deren symmetrischen Ableitungen beschrieben. Wie bereits Abbildung V.26 offenbart hat, weisen alle Komponenten von  $J_y$  eine distinkte vierzählige Symmetrie in Abhängigkeit von  $\phi$  auf, nicht aber die  $J_x$  Komponenten. Die Stärke der verschiedenen Einträge des Leitfähigkeitstensors kann ebenfalls aus dem bereits bekannten Experiment mit einer Multi-Photonen-Anregung abgeschätzt werden [23]. Der Zwei-Photonen-Verschiebestrom wird hier durch das Produkt des Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten und dem abgeschätzten Dipolmoment durch die optisch induzierte Ladungsverschiebung charakterisiert [24]. Für die Beschreibung der beobachteten Deformationsamplitude, aufgrund der piezoelektrischen Kopplung über das erzeugte elektrische Feld, wird lediglich eine vergleichbar große Tensorkomponente  $\sigma_{yyzzz}$  benötigt. Der in diesem Kapitel beschriebene Kopplungsme-

chanismus ist somit sehr wahrscheinlich.

## V.11 Akustische Phononmoden im anisotropen Kristall

Für die experimentellen Ergebnisse, die in der Abbildung V.17 auf S.118 gezeigt wurden, ist eine vierzählige Symmetrie bezüglich der Geschwindigkeit des Anstiegs der Transienten zu beobachten. Aus der bisherigen Diskussion geht hervor, dass dies überwiegend auf unterschiedliche Schallgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Kristallausrichtung zurückzuführen ist. Die Variation der Anregungsdichte oder der Deformationsamplitude scheidet hingegen als Ursache aus.

Aufgrund der verschiedenen Propagationsgeschwindigkeiten der Deformationswellen ist es folglich notwendig, die möglichen akustischen Phononmoden und die dazugehörige Phononen-dispersion  $\omega(\mathbf{k})$  für den anisotropen  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall zu betrachten [24, 162]. Im Allgemeinen gibt es für eine beliebige Richtung des Wellenvektors  $\mathbf{k}$  drei akustische Phononmoden mit zueinander orthogonalen Polarisationsvektoren. Verglichen zu einem isotropen Material muss die Phonon-Polarisation nicht notwendigerweise parallel oder senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Phasenfronten  $\mathbf{k}$  sein [346]. Infolgedessen ist für einen anisotropen Kristall zu erwarten, dass die Phononmoden aus einer Vermischung von Streckung und Scherung bestehen können. In diesem Fall kann die Propagationsrichtung der Deformationswelle, die durch die Richtung der Gruppengeschwindigkeit  $\mathbf{v}_{\text{gr}}$  beschrieben wird, von der Ausrichtung der Phasenfronten  $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k = (n_x, n_y, n_z)$  und der Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{ph}}$  stark abweichen [346].

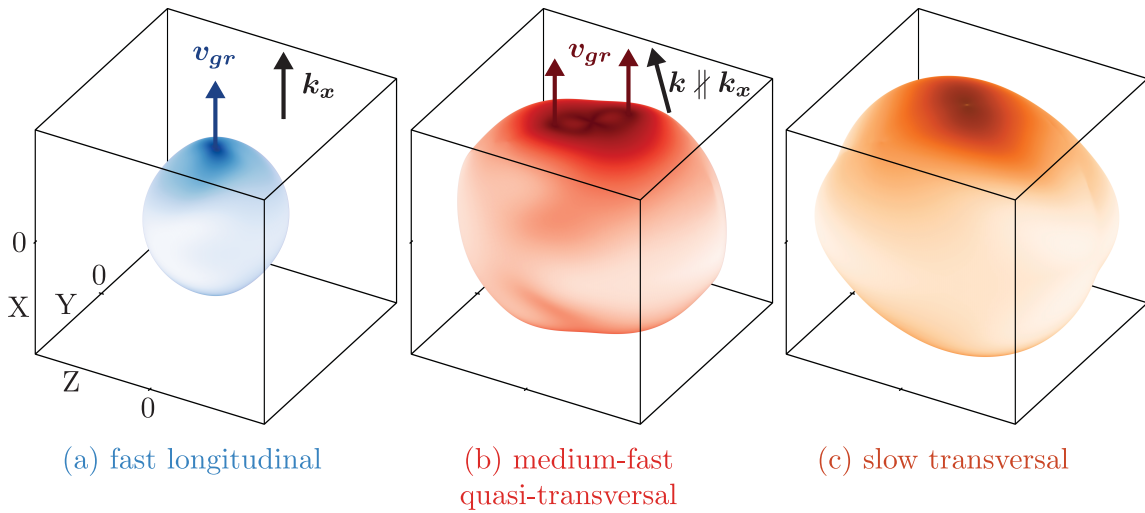
Zur Beschreibung der Propagationsrichtung und der Geschwindigkeit der Deformationswellen, die durch eine quasi-instantane mechanische Spannung im Kristall erzeugt werden können, eignen sich sogenannte „Slowness Oberflächen“ [346]. Für je eine der drei akustischen Phononmoden ist die „Slowness Oberfläche“ durch  $\mathbf{S} = \mathbf{n}/v_{\text{ph}}$  definiert. Diese ist somit proportional zur Inversen der Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{ph}}(\mathbf{n})$  in Abhängigkeit der Ausbreitungsrichtung der Phasenfronten. Die Gruppengeschwindigkeit kann mit Hilfe des Gradienten berechnet werden  $\mathbf{v}_{\text{gr}} = \nabla\omega(\mathbf{k})$  und steht für ein  $\mathbf{k}$  immer senkrecht auf der jeweiligen „Slowness Oberfläche“. Zur Berechnung der „Slowness Oberflächen“ müssen die Phonon-Energie-Eigenwerte ( $\varrho v_{\text{ph}}^2$ ) und die Eigenvektoren der Bewegungsgleichung V.25 mit der Auslenkung eines Volumenelements  $u_k$  unter Verwendung von elastischen ebenen Wellen gefunden werden [162, 346]. Hierbei enthält der effektive Tensor  $\Gamma_{ik}$  neben den elastischen Konstanten auch piezoelektrische Beiträge.

$$\left(\Gamma_{ik} - \delta_{ik}\varrho v_{\text{ph}}^2\right) u_k = 0 \quad \text{mit :} \quad \Gamma_{ik} = \left(C_{ijkl}^E + \frac{e_{pij} e_{qkl}}{\epsilon_{rs}^S n_r n_s} n_p n_q\right) n_j n_l \quad (\text{V.25})$$

Hierbei sind  $C_{ijkl}^E$  der elastische Steifheitstensor,  $e_{pij}$  und  $e_{qkl}$  die piezoelektrischen Tensor-komponenten und  $\epsilon_{rs}^S$  der dielektrische Tensor, welche aus Referenz [162] bekannt sind. Mit der Ausbreitungsrichtung der Phasenfronten  $\mathbf{n}$  ergibt die Gleichung V.25 somit drei positive reelle Eigenwerte für die verschiedenen Phononmoden [162]. Zusammen mit der Dich-

te  $\rho$  von  $\text{LiNbO}_3$  können hieraus die Geschwindigkeiten der Phasenfronten berechnet werden [35, 62, 162].

Die Resultate der „Slowness Oberfläche“ für die longitudinale (blau) und die beiden quasi-transversalen Phononmoden (rot und orange) werden in der Abbildung V.27 als Funktion des Wellenvektors  $\mathbf{k}$  dargestellt. Anhand der Größe der „Slowness Oberfläche“ kann die Magnitude des Gradienten und damit die Gruppengeschwindigkeit  $\mathbf{v}_{\text{gr}} = \nabla\omega(\mathbf{k})$ , bzw. die Schallgeschwindigkeit abgeschätzt werden. Folglich ist die Schallgeschwindigkeit umso größer je kleiner die nicht-kugelförmige „Slowness Oberfläche“ ist. Die drei Phononmoden sind von links nach rechts mit absteigender Schallgeschwindigkeit angeordnet, wobei die schnelle longitudinale Phononmode in blau und die langsamste, dominant transversale Phononmode in orange dargestellt sind. Die Stärke der Färbung in der jeweiligen Farbe ist ein Maß für die Magnitude des Gradienten bei einer Projektion entlang der x-Richtung (Normierung auf das Maximum).



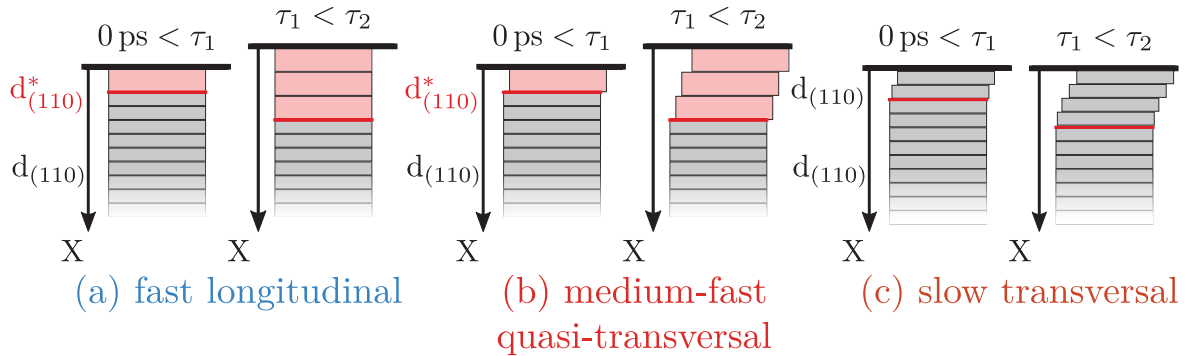
**Abbildung V.27:** „Slowness Oberflächen“  $\mathbf{S} = \mathbf{n}/v_{\text{ph}}$  mit  $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z) = \mathbf{k}/k$  der longitudinalen (a, blau) und der zwei quasi-transversalen (b, rot) und (c, orange) akustischen Phononmoden in  $\text{LiNbO}_3$  als Funktion des Wellenvektors  $\mathbf{k}$ . Die Ausrichtung des Koordinatensystems ist in Übereinstimmung zur experimentellen Geometrie gewählt, wobei die untersuchte (110) Bragg-Reflexion nur auf die Propagation der Deformationswellen entlang der x-Achse sensitiv ist.

Das Koordinatensystem ist übereinstimmend mit der experimentellen Geometrie in Abbildung V.14 auf S. 115 gewählt. Wie bereits erwähnt wurde, ist die Messung der (110) Bragg-Reflexion nur auf die Änderung des Netzebenenabstands entlang der x-Achse, d.h. entlang der Flächennormalen der Oberfläche, sensitiv. Für eine Deformation des Kristalls mit der Auslenkung eines Volumenelements entlang der  $S_{xx}$  Richtung wird dominant die schnelle longitudinale Phononmode mit der Gruppengeschwindigkeit  $\mathbf{v}_{\text{gr}}$  parallel zu  $\mathbf{n}_x$  angestoßen. In der Abbildung V.27(a) wird dieser Fall durch den blauen Pfeil dargestellt. Eine durch den Verschiebestrom erzeugte Polarisation  $E_y$  führt somit zur Aktivierung der schnellen, longitudinalen Phononmode, die mit Hilfe des Schemas in der Abbildung V.28(a) illustriert wird.



Durch die Anisotropie von  $\text{LiNbO}_3$  muss der Wellenvektor  $\mathbf{k}$ , der senkrecht auf der Wellenfront der ebenen Wellen steht, nicht notwendigerweise parallel zur Gruppengeschwindigkeit  $\mathbf{v}_{\text{gr}}$  und zur Propagationsrichtung der Deformationswellen sein. Die rot unterlegten Einträge des Verzerrungstensors ( $S_{xy}$ ,  $S_{xz}$ , bzw.  $S_{yx}$ ,  $S_{zx}$ ) in Gleichung V.24 erzeugen ebene Wellen mit einem Wellenvektor  $\mathbf{k}/k \neq \mathbf{n}_x$ . Wird die „Slowness Oberfläche“ der mittelschnellen, transversalen Phononmode in Abbildung V.27(b) betrachtet, so ist zu erkennen, dass für diesen Fall ebenfalls eine Gruppengeschwindigkeit entlang der x-Achse mit  $\mathbf{v}_{\text{gr}} \parallel \mathbf{n}_x$  existiert, für die  $\mathbf{v}_{\text{gr}}$  nicht parallel zu  $\mathbf{k}$  ist. Diese Bereiche sind anhand der dunklen Rotfärbung der „Slowness Oberflächen“ zu erkennen. Zwei Beispiele werden mit Hilfe der roten Pfeile illustriert und erlauben eine Propagation der Deformationswelle entlang der x-Achse, obwohl die Richtung von  $\mathbf{v}_{\text{gr}}$  nicht mit der von  $\mathbf{k}$  übereinstimmt. Folglich führt eine elektrische Polarisation  $E_x$  entlang der x-Achse zu einer ausschließlich transversalen Verzerrung des Kristallgitters, wobei die mittelschnelle Phononmode aktiviert wird. Obwohl die wirkende Kraft aus Sicht der Propagationsrichtung keine longitudinale Komponente besitzt, kann eine Deformationswelle entsprechend der mittelschnellen, quasi-transversalen Phononmode in Analogie zur Abbildung V.28(b) angestoßen werden. Folglich besteht diese gleichzeitig aus einer Mischung von Streckung und Scherung des Kristallgitters, wobei vom durchgeführten Experiment lediglich die Dilatation entlang der x-Achse erfasst wird.

Die orange markierten Elemente des Verzerrungstensors in Gleichung V.24 können durch eine elektrische Polarisation in  $E_y$  und  $E_z$  erzeugt werden. Für diese Komponenten erfolgt die Auslenkung des Volumenelements  $u_k$  entlang den Richtungen, die in der yz-Ebene ( $S_{yz}$ ,  $S_{yy}$  und  $S_{zz}$ ) enthalten sind. Durch die Orthogonalität der Polarisation zur x-Achse erfolgt für diese Phononmode keine Änderung des Netzebenenabstands  $d_{110}$ . Folglich propagiert diese nach dem in Abbildung V.28(c) illustrierten Schema und ist bei der Messung der (110) Bragg-Reflexion nicht beobachtbar.



**Abbildung V.28:** Schematische Darstellung der Propagation der drei verschiedenen Typen von Deformationswellen, die aus den drei unterschiedlichen Phononmoden in  $\text{LiNbO}_3$  resultieren. (a) Schnelle, rein longitudinale, (b) mittelschnelle, sowohl longitudinale als auch transversale und (c) langsame, überwiegend transversale Phononmode. Aufgrund der fehlenden Elongation entlang der x-Achse ist die gewählte experimentelle Geometrie nicht auf die Propagation der in (c) gezeigten Deformationswelle sensitiv.

Die Ergebnisse werden so interpretiert, dass in Abhängigkeit von  $\phi$  entweder überwiegend die schnelle, longitudinale Phononmode für  $\phi = (45 + m 90)^\circ \forall m \in \mathbb{Z}$  oder dominant die mittelschnelle, quasi-transversale Phononmode bestehend aus Streckung und Scherung für  $\phi = (0 + m 90)^\circ \forall m \in \mathbb{Z}$  aktiviert werden.

Aus der geführten Diskussion geht der piezoelektrische Effekt somit als dominanter Kopplungsmechanismus in  $\text{LiNbO}_3$  hervor, der die Kopplung von der optischen Interband-Anregung und dem Kristallgitter ermöglicht. Hierbei resultiert die mechanische Spannung aus der makroskopischen elektrischen Polarisierung, welche durch den Zwei-Photonen-Verschiebestrom via Zwei-Photonen-Absorption der 400 nm Anrege-Lichtimpulse erzeugt wird.

## VI Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird der dominante Kopplungsmechanismus von einer elektronischen Interband-Anregung und dem Kristallgitter im ferroelektrischen Prototyp-Material Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) detailliert untersucht. Neben den Kopplungsmechanismen über das elektronische Deformationspotential und der anharmonischen Phonon-Phonon-Wechselwirkung kann eine mechanische Spannung (*stress*) durch eine Kraft im Kristall erzeugt werden, die über den piezoelektrischen Effekt und einer makroskopischen elektrischen Polarisierung hervorgerufen wird. Diese Polarisierung kann aus einem Strom innerhalb des Kristalls resultieren, dem sogenannten Verschiebestrom oder *shift current*, welcher durch eine optische Interband-Anregung verursacht wird.  $\text{LiNbO}_3$  wird für diesen Zweck gewählt, da aus der Literatur bereits bekannt ist, dass ein Verschiebestrom existiert, der sowohl durch einen Ein-Photon- als auch durch einen Zwei-Photonen-*bulk-photovoltaic effect* hervorgerufen werden kann. Zudem besitzt das Material vergleichsweise starke piezoelektrische Eigenschaften. Mit Hilfe der Anrege-Abfrage-Technik wird  $\text{LiNbO}_3$  via einer Zwei-Photonen-Absorption der 400 nm Laserimpulse angeregt und der Einfluss sowohl auf die Strukturfaktoren als auch auf das Kristallgitter mit Femtosekunden-Röntgenimpulsen aus einer lasergetriebenen Röntgenquelle abgefragt.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete kompakte und lasergetriebene Femtosekunden-Röntgenquelle mit 1 kHz Repetitionsrate bietet eine attraktive Alternative zu Teilchenbeschleuniger-Großprojekten, zu denen der Freie-Elektronen-Laser und die *slicing*-Methode an Synchrotrons gehören. Jedoch unterliegt der Fluss der generierten Kupfer  $K_\alpha$ -Photonen bauartbedingt gewissen Schwankungen auf unterschiedlichen Zeitskalen. Um die Sensitivität der Anrege-Abfrage-Experimente zu untersuchen und um Optimierungsmöglichkeiten aufzuzeigen, werden die räumlichen und zeitlichen Schwankungen des Photonenflusses sowie die Photonenverteilungsfunktion dieser Röntgenquelle detailliert untersucht. Die experimentellen Resultate werden mit zwei Modell-Lichtquellen verglichen. Weiterhin werden fundamentale Normierungskonzepte vorgestellt und in Bezug auf die erzielbare Qualität der Messungen untersucht. Anhand der Analysen wird ersichtlich, dass das implementierte Normierungskonzept, bei dem die optischen Anrege-Impulse durch einen mechanischen 500 Hz Chopper blockiert werden, Messungen sehr nahe am Schrotrausch-Limit der Poisson-Statistik ermöglicht.

Für zukünftige optische Anrege- und Röntgen-Abfrage-Experimente kann folgende Optimierungsstrategie abgeleitet werden: Die höchste Sensitivität eines Experiments wird für ein geeignetes Normierungskonzept erreicht, indem eine Röntgenquelle mit einem großen

mittleren Photonenfluss durch ein Lasersystem mit hoher Repetitionsrate getrieben wird. Durch ein Detektorsystem mit identischer Ausleserate werden die gebeugten Röntgenimpulse einzeln vermessen. Bei einem möglichst hohen mittleren Photonenfluss gilt somit: Je weniger Photonen in einem einzelnen Röntgenimpuls enthalten sind, umso näher erfolgt die Messung am fundamentalen Schrotrausch-Limit. Insbesondere bei der Entwicklung neuer Femtosekunden-Röntgenquellen mit Lasersystemen im langwelligen Spektralbereich (mittleres Infrarot), die einen um viele Größenordnungen höheren Kupfer  $K_\alpha$ -Photonenfluss bereitstellen können, soll diese Strategie in Zukunft angewandt werden [252, 254, 272]. Dies erfordert allerdings einen Zugang zu neueren Flächendetektoren, die einzelne Photonen detektieren können und über eine entsprechend schnellere Ausleserate ( $\geq 1$  kHz) verfügen.

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Femtosekunden-Röntgendiffraktometer zeichnet sich durch die extrem gute Zeitauflösung von etwa 100 fs und eine hohe Sensitivität für kleine Intensitätsänderungen aus. In den Anrege-Abfrage-Experimenten an  $\text{LiNbO}_3$  können auf der Pikosekunden-Zeitskala Indizien einer Strukturfaktoränderung auf einzelnen Bragg-Reflexionen gefunden werden. Diese deuten auf eine ultraschnelle photoinduzierte Umverteilung der Ladungsträgerdichte in der Einheitszelle hin. Die beobachteten Intensitätsänderungen sind jedoch sehr klein ( $\Delta I/I \approx 0.1\%$ ). Durch die komplexe, tensoriale Abhängigkeit von dem Verschiebestrom und den optischen elektrischen Feldern über den nichtlinearen Leitfähigkeitstensor  $\sigma_{ijklm}$  wäre eine aufwändige Messreihe zur Rekonstruktion der Dynamik der Elektronendichte notwendig. Eine solche Messreihe ist bei dem derzeitigen Photonenfluss kaum realisierbar.

Auf der zehn Piko- bis Nanosekunden-Zeitskala kann außerdem eine hohe transiente Zunahme der gebeugten Intensität von bis zu  $\Delta I/I \approx 10\%$  auf verschiedenen Bragg-Reflexionen des  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristalls beobachtet werden. Die Stärke und die zeitliche Evolution der Intensitätsänderung deutet auf die Propagation von sehr starken, akustischen Deformationswellen im Kristall hin. Dies wird ebenfalls durch eine Bestimmung von *rocking curves* und durch die Modellierung mit Hilfe der dynamischen Beugungstheorie belegt. Die Propagation der Deformationswellen wird mit Hilfe der Femtosekunden-Röntgenbeugung an einem x-geschnittenen Einkristall in Abhängigkeit der linearen Polarisierung der 400 nm Anrege-Impulse und der relativen Ausrichtung der kristallographischen c-Achse systematisch studiert. Hierbei wird eine hohe Anisotropie des Charakters (Polarisation der Phononmoden) und der Geschwindigkeit der erzeugten Deformationswellen festgestellt. Diese Beobachtungen lassen sich qualitativ sehr gut durch das Zusammenspiel von dem nichtlinearen Leitfähigkeitstensor fünfter Ordnung, dem piezoelektrischen Tensor und den in Betracht kommenden Phononmoden beschreiben. Die Kopplung von der elektronischen Interband-Anregung und dem Kristallgitter erfolgt demzufolge dominant über den piezoelektrischen Effekt. Hierbei resultiert aus dem optisch-induzierten Zwei-Photonen-Verschiebestrom eine makroskopische elektrische Polarisierung. Diese erzeugt eine impulsive mechanische Spannung im Inneren des Kristalls und ruft (kohärente) akustische Phononen-Wellenpakete hervor. Sowohl das elektronische Deformationspotential als auch die

---

anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkungen spielen eine untergeordnete Rolle.

Die Beobachtung dieser optisch-elektrisch-mechanischen Kopplung ist nicht nur für  $\text{LiNbO}_3$ , sondern auch für andere Ferroelektrika von großer Bedeutung. Diese technische Umsetzung zur Erzeugung von einer mechanischen Spannung und einer Kristallverzerrung durch die Wechselwirkung mit Licht kann zur selektiven Generation von spezifischen akustischen Phononen unterschiedlichen Charakters genutzt werden. Insbesondere die wohldefinierte und ultraschnelle Kontrolle über die räumliche Verteilung der Kristallverzerrung bietet eine Möglichkeit, die elektronischen und phononischen Eigenschaften von Materialien auf der Pikosekunden-Zeitskala gezielt zu modifizieren.

## Ausblick:

Die gewählte experimentelle Geometrie ermöglicht es bislang nur, die (110) Bragg-Reflexion in Abhängigkeit der Laserpolarisation relativ zu den Kristallachsen zu vermessen. Infolgedessen konnten bislang nur qualitative und unvollständige Informationen über die Komponenten des Zwei-Photonen-Leitfähigkeitstensors  $\sigma_{ijklm}$  fünfter Ordnung gewonnen werden. Zur vollständigen Erforschung der Einträge von  $\sigma_{ijklm}$ , sowie deren Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Polarisation des Lichtes, können in Zukunft ebenfalls rein optische Anrege-Abfrage-Experimente genutzt werden. Auf diese Weise kann z.B. die Änderung der Doppelbrechung aufgrund der elektrischen Polarisation oder die Emission von THz-Strahlung aufgrund des Verschiebestroms abfragt werden [347–349]. Diese zusätzlichen Informationen können folglich zur passgenauen Ausnutzung der optisch-elektrisch-mechanischen Kopplung in  $\text{LiNbO}_3$  verwendet werden.

Prinzipiell existiert ebenso ein Verschiebestrom durch eine Interband-Anregung mittels Drei-Photonen-Absorption, da dieser proportional zur Erzeugungsrate der Elektron-Loch-Paar-Dichte ist. Die Erforschung der optimalen Möglichkeit zur Anregung des Kristalls hat gezeigt, dass ebenfalls eine starke nichtlineare Absorption von 800 nm Strahlung auftritt, wodurch eine nicht vernachlässigbare Anregungsdichte erreichbar ist. In diesem Fall ist der Verschiebestrom durch die Komponenten des Drei-Photonen-Leitfähigkeitstensors  $\sigma_{ijklmno}$  siebter Ordnung bestimmt. Folglich sind weitere komplexere Möglichkeiten der ultraschnellen Kontrolle über die Richtung und Amplitude des Stroms und der wirkenden Kräfte zusammen mit der Deformation des Kristallgitters vorstellbar.



## A Optimierung der Anrege-Impulsdauer durch Dispersion: Grundlagen

Der Inhalt dieses Anhangs wird entlang der Diskussion geführt, welche im Kapitel 4 des Textbuchs „Ultrafast Optics“ von A. M. Weiner wiederzufinden ist [134]. Für einen beliebigen Laserimpuls  $E_{\text{in}}(t)$  ist es hilfreich, diesen in der Frequenzdomäne  $E_{\text{in}}(\omega)$  zu betrachten. Propagiert dieser durch ein transparentes, dispersives Medium, erfahren die verschiedenen Spektralkomponenten  $E(\omega)$  unterschiedliche Phasenverschiebungen  $\varphi(\omega)$ . Das elektrische Feld  $E_{\text{out}}(t)$  des transmittierten Laserimpulses kann durch eine Fourier-Transformation mit den Spektralkomponenten und der hinzugefügten spektralen Phase  $\varphi(\omega)$  durch folgende Gleichung beschrieben werden.

$$E_{\text{out}}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E_{\text{in}}(\omega) e^{i\omega t} e^{i\varphi(\omega)} d\omega \quad (\text{A.1})$$

Ist das Material wie im vorliegenden Fall ein dispersiver Festkörper, dann ist die spektrale Phase proportional zur Länge  $L$  des optischen Pfades innerhalb des Medium. In diesem Fall ist  $\beta(\omega)$  die Propagationskonstante im Medium.

$$\varphi(\omega) = -\beta(\omega)L \quad (\text{A.2})$$

Üblicherweise lassen sich  $\varphi(\omega)$  bzw.  $\beta(\omega)$  in einer Taylorreihe um die Zentralfrequenz  $\omega_0$  des Laserspektrums entwickeln:

$$\beta(\omega) = \beta(\omega_0) + \frac{\partial\beta}{\partial\omega}(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2\beta}{\partial\omega^2}(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3\beta}{\partial\omega^3}(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (\text{A.3})$$

$$= \beta_0 + \beta_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\beta_2(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\beta_3(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (\text{A.4})$$

Das resultierende elektrische Feld  $E_{\text{out}}(t)$  ist damit abhängig von den verschiedenen Ordnungen der spektralen Phase und lässt sich mit Einführung der relativen Frequenz  $\tilde{\omega} = \omega - \omega_0$  wie folgt ausdrücken:

$$E_{\text{out}}(t) = \text{Re} \left\{ e^{i(\omega_0 t - \beta_0 L)} A_{\text{out}}(t) \right\} \quad (\text{A.5})$$

$$A_{\text{out}}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} A_{\text{in}}(\tilde{\omega}) \exp \left( i \left[ \tilde{\omega} t - L \left( \beta_1 \tilde{\omega} + \frac{\beta_2}{2} \tilde{\omega}^2 + \frac{\beta_3}{6} \tilde{\omega}^3 + \dots \right) \right] \right) d\tilde{\omega} \quad (\text{A.6})$$

Das elektrische Feld  $E_{\text{out}}(t)$  ist ein Produkt aus der Einhüllenden  $A_{\text{out}}(t)$  und einem Trägerterm  $e^{i(\omega_0 t - \beta_0 L)}$ , der mit der Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{ph}} = \omega_0 / \beta_0$  propagiert und unabhängig von  $\omega$  ist.

Für die Einhüllende lassen sich nun verschiedene Spezialfälle betrachten, die von der Ordnung in  $\omega$  in der Taylorentwicklung von  $\beta(\omega)$  abhängig sind. Für den Spezialfall, dass  $\beta(\omega)$  linear von  $\omega$  abhängig ist, ergibt sich ein Replikat des eingestrahnten Lichtimpulses, welches sich mit der Gruppengeschwindigkeit  $v_{\text{gr}}$  bewegt. Unter der Berücksichtigung von  $\beta(\omega) = \omega n(\omega)/c$  und  $\lambda = 2\pi c/\omega$ , wobei  $n(\omega)$  der Brechungsindex und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit sind, ergibt

sich die folgende Gruppengeschwindigkeit:

$$v_{\text{gr}} = \beta_1^{-1} = \left( \frac{\partial \beta}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\omega_0} \right)^{-1} = \frac{c}{n + \omega(dn/d\omega)} = \frac{c}{n - \lambda(dn/d\lambda)} \quad (\text{A.7})$$

Ist die Gruppengeschwindigkeit von der Frequenz abhängig, so sind höhere Terme in der Taylorentwicklung ( $\beta_2, \beta_3, \dots$ ) zu berücksichtigen und eine Veränderung der Einhüllenden des Lichtimpulses kann durch Dispersion erreicht werden.

Die spektrale Phase zweiter und dritter Ordnung lauten wie folgt:

$$\varphi_2 = -\beta_2 L = -\frac{\partial^2 \beta(\omega)}{\partial \omega^2} L = \frac{-L}{c} \left[ 2 \frac{dn}{d\omega} + \omega \frac{d^2 n}{d\omega^2} \right] = -\frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} L \quad (\text{A.8})$$

$$\varphi_3 = -\beta_3 L = -\frac{\partial^3 \beta(\omega)}{\partial \omega^3} L = \frac{-L}{c} \left[ 3 \frac{d^2 n}{d\omega^2} + \omega \frac{d^3 n}{d\omega^3} \right] = \frac{\lambda^4}{4\pi^2 c^3} \left[ 3 \frac{d^2 n}{d\lambda^2} + \lambda \frac{d^3 n}{d\lambda^3} \right] L \quad (\text{A.9})$$

In Gleichung A.4 führt der Term für die spektrale Phase zweiter Ordnung ( $\beta_2$ ), der häufig als *group velocity dispersion* (GVD) bezeichnet wird, zu einer symmetrischen Verbreiterung des Lichtimpulses. In Abhängigkeit vom Vorzeichen von der spektralen Phase zweiter Ordnung ( $\beta_2$ ) wird dies als „normale“ oder „anomale“ Dispersion bezeichnet. Ist  $\beta_2 > 0$ , wird dies als normale Dispersion bezeichnet und der Laserimpuls weist einen linear positiven *chirp* auf. Die Spektralkomponenten größer als  $\omega_0$  passieren das Medium langsamer als die niederfrequenten Anteile. Für  $\beta_2 < 0$  besitzt der Laserimpuls einen linear negativen *chirp*. In diesem Fall durchlaufen die höherfrequenten Frequenzkomponenten das Medium schneller. Für die quadratische spektrale Phase ist der resultierende *chirp* linear von  $\omega$  abhängig. Für höhere Ordnungen, wie z.B. für die kubische spektrale Phase ( $\beta_3$ ), ist der *chirp* quadratisch von der Frequenz abhängig. Im Kontrast zu  $\beta_2$  kann in diesem Fall eine asymmetrische Verbreiterung des Laserimpulses erfolgen, wodurch im Extremfall Nebenmaxima der Einhüllenden entstehen können.

Für den Spezialfall mit einem *chirp*, der näherungsweise nur durch die spektrale Phase zweiter Ordnung ( $\beta_2$ ) verursacht wird, lässt sich die symmetrische Impulsverbreiterung  $\Delta t_{\text{out}}/\Delta t_{\text{in}}$  anhand der Gleichung A.10 beschreiben, wenn ein bandbreitenlimitierter, zeitlich-gaußförmiger Laserimpuls entsprechend der Gleichung A.11 als Ausgangspunkt angenommen wird.

$$\frac{\Delta t_{\text{out}}(L)}{\Delta t_{\text{in}}} = \sqrt{1 + \left( 4 \ln(2) \frac{\beta_2 L}{\Delta t^2} \right)^2} \quad (\text{A.10})$$

$$I(r, t) = I_{\text{peak}} \exp \left( \frac{-t^2}{2\sigma_t^2} + \frac{-2r^2}{\sigma_r^2} \right) \quad \text{mit : } \sigma_r = \frac{\Delta r}{\sqrt{2 \ln 2}} \quad \& \quad \sigma_t = \frac{\Delta t}{2\sqrt{2 \ln 2}} \quad (\text{A.11})$$

Hierbei sind  $\sigma_t$  und  $\sigma_r$  sowie  $\Delta t$  und  $\Delta r$  die (1/e)- bzw. die FWHM-Breite des Radius  $r$  und der Zeit  $t$ . Neben der zeitlichen Verbreiterung durch die chromatische Dispersion ist auch der temporale *walkoff* der verschiedenen Farben bei der Frequenzkonversion im nichtlinearen Medium von Relevanz. Der zeitliche *walkoff* aufgrund der verschiedenen Gruppengeschwindigkeiten von der Fundamentalen (F) und der zweiten Harmonischen (SH) wird dabei durch den *group velocity mismatch* (GVM) beschrieben. Die zeitliche Differenz  $\Delta t_{\text{GVM}}$  der Spektralkomponenten ( $\lambda_F, \lambda_{\text{SH}}$ ) ist bei der Propagation durch ein Medium mit der optischen Pfadlänge  $L$  gegeben durch:

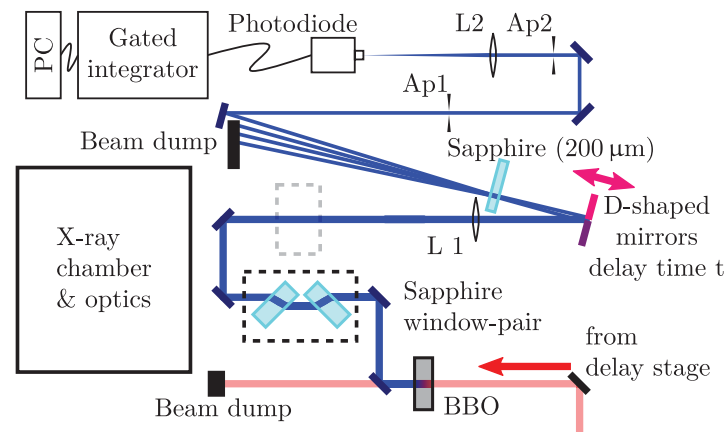
$$\Delta t_{\text{GVM}} = \text{GVM} * L \quad \text{mit : } \quad \text{GVM} = v_{\text{gr}}^{-1}(\lambda_F) - v_{\text{gr}}^{-1}(\lambda_{\text{SH}}) \quad (\text{A.12})$$



## B Charakterisierung der Anrege-Laserimpulse durch Selbstbeugung

Zur Charakterisierung der Anrege-Impulsdauer wird ein Selbstbeugungs-Autokorrelator (*self-diffraction* - SD) entwickelt, der die Selbstbeugung an einem Volumen-Intensitätsbeugungsgitter nutzt. Eine Kreuzkorrelation mit der Fundamentalen war zu diesem Zeitpunkt nicht möglich und eine Autokorrelation durch die Erzeugung der zweiten Harmonischen lässt sich aufgrund der fehlenden Phasenanpassung mit Hilfe eines BBO-Kristalls nicht realisieren [320, 324, 325]. Alternative nichtlineare Kristalle, die eine direkte Frequenzverdoppelung erlauben (z.B. Potassium Fluoroboratoberyllate - KBBF), sind zudem sehr schlecht zugänglich [350, 351].

Der Aufbau des Selbstbeugungs-Autokorrelators ist in Abbildung B.1 skizziert. Die Probe



**Abbildung B.1:** Selbstbeugungs-Autokorrelator: Experimenteller Aufbau zur Charakterisierung der Anrege-Impulse mittels „self-diffraction“. Als nichtlineares Medium zur Erzeugung des Volumen-Intensitätsbeugungsgitters dient ein 200  $\mu\text{m}$  dickes Saphir-Fenster.

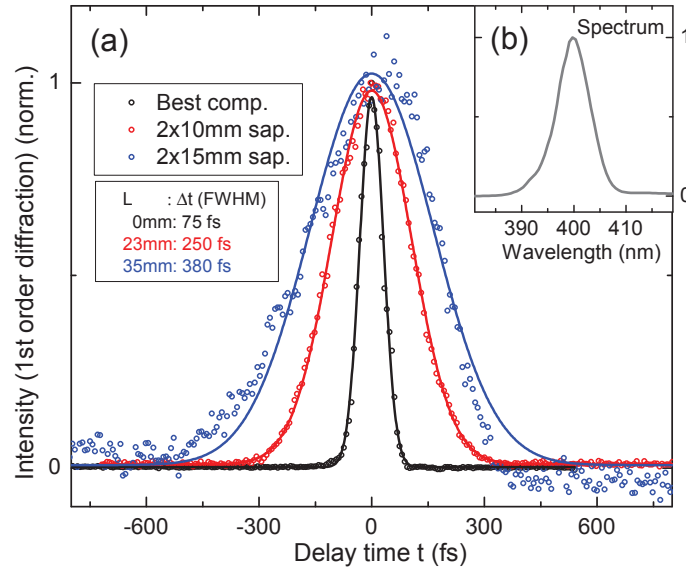
wird entfernt und die Saphir-Fenster in Paaren auf einer austauschbaren Metallplatte positioniert. Die auf die Probe fokussierende Linse wird gegen eine mit einer deutlich längeren Brennweite ausgetauscht. Der Laserstrahl wird mit Hilfe von zwei D-förmigen Metallsiegeln aufgespalten, wobei sich einer der Spiegel auf einem motorisierten Linear-Verschiebetisch befindet. Die Spiegel sind zueinander unter einem kleinen Winkel so aufgestellt, dass die Laserstrahlen in einem 200  $\mu\text{m}$  dicken Saphir-Fenster in der Nähe des Fokus überlappen. Aufgrund der Interferenz der Strahlen ergibt sich ein Intensitätsprofil, das aufgrund des intensitätsabhängigen Brechungsindex ( $n_2 \approx 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{W}$  [328]) von Saphir ( $n \approx n + I n_2$ ) als ein Volumen-Intensitätsbeugungsgitters agiert.

Zur Messung der Impulsdauer mittels Kreuzkorrelation wird die erste Ordnung ( $m=1$ ) der Selbstbeugung verwendet. Basierend auf dem elektrischen Kerr-Effekt wird die Modulation des Brechungsindex durch die Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$  beschrieben. Die Intensität der Selbstbeugung ist eine Konvolution der Intensitäten der überlappenden Laserstrahlen und

daher proportional zu [352]:

$$I_{\text{SD},m=1} = \int_{-\infty}^{\infty} |\mathbf{E}_{+1}(t) \mathbf{E}_{-1}(t - \tau)|^2 dt = \int_{-\infty}^{\infty} I_{+1}^2(t) I_{-1}(t - \tau) dt \quad (\text{B.1})$$

Die Resultate dieser Messungen für die originale Pulsdauer der 400 nm Laserstrahlung und einer Impulsverbreiterung mit  $2 \times 10$  mm und  $2 \times 15$  mm dicken Saphir-Fenstern sind in Abbildung B.2 aufgetragen. Unter Annahme einer gaußförmigen Einhüllenden ist die wahre Impulsdauer aufgrund der zeitlichen Konvolution um einen Faktor  $\sqrt{2/3}$  (vgl. Autokorrelation & Gaußförmige Einhüllende:  $\sqrt{1/2}$ ) kürzer [86].

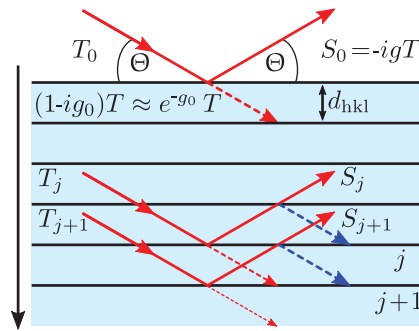


**Abbildung B.2:** (a) Experimentell bestimmte Impulsdauer der zweiten Harmonischen unter Verwendung des Selbstbeugungs-Autokorrelators aus Abbildung B.1. Verlängerung der Anrege-Impulsdauer durch Dispersion ohne (schwarze Kreise) und mit einem Saphir-Fensterpaar bestehend aus zwei 10 mm (rote Kreise) bzw. zwei 15 mm (blaue Kreise) dicken Fenstern. (b) Gemessenes Spektrum der SH nach dem Frequenzmischungsprozess unter Verwendung des 250  $\mu\text{m}$  dicken BBO-Kristalls.

## C Darwin Formalismus zur Berechnung der Kristall-Reflektivität

Für qualitativ hochwertige Einkristalle ist die Mosaizität üblicherweise gering, sodass eine Mehrfachstreuung der Röntgenphotonen innerhalb des Einkristalls nicht auszuschließen ist [29, 166]. Die Reflektivität solcher Einkristalle muss demzufolge mit der dynamischen Beugungstheorie beschrieben werden. Der im Folgenden vorgestellte Spezialfall, welcher eine effiziente theoretische Behandlung ermöglicht, wird als Darwin Formalismus bezeichnet und kann im Textbuch „Elements of Modern X-ray Physics“ von J. Als-Nielsen & D. McMorrow [29] wiedergefunden werden.

Dieser Formalismus basiert auf einer eindimensionalen Interpretation des perfekten Kristalls, indem dieser als ein unendlich ausgedehnter Stapel von atomaren Lagen aufgefasst wird. Für eine Bragg-Reflexion mit den zugehörigen Millerschen Indizes (hkl) wird daher angenommen, dass die Elektronendichte homogen entlang der unendlich vielen Netzebenen mit einem Abstand  $d_{\text{hkl}}$  voneinander getrennt ist und bezüglich dieser Richtung eine Translationssymmetrie aufweist. Eine einfallende Welle  $T_0$  wird hierbei an einer Netzebene mit dem Index  $j = 0, 1, \dots$



**Abbildung C.1:** Reproduziert nach Abbildung 6.2 und 6.4 in Referenz [29]. Zweiwellen-Approximation (Darwin Formalismus) der dynamischen Beugungstheorie, welche die Mehrfachinterferenz der Röntgenstrahlung zusammen mit den Extinktions- und Absorptionseffekte in einer einheitlichen Beschreibung berücksichtigt. Die unter dem Beugungswinkel  $\Theta$  einfallenden Welle  $T_0$  wird partiell von den Netzebenen in Richtung der reflektierten Welle  $S_0$  gestreut. Die Primär- und Sekundär-Extinktion werden mit Hilfe der blau, bzw. der rot gestrichelten Pfeile illustriert.

partiell in Richtung einer reflektierten Welle  $S_0$  gestreut. Durch die Vollkommenheit des Kristalls ist die Bragg-Beugungsbedingung für die gestreute Welle  $S_j$  erneut erfüllt, wodurch die Welle anschließend erneut in Richtung der einfallenden Welle  $T_0$  gebeugt werden kann. Im Wesentlichen interagieren bzw. interferieren somit zwei Felder: Das einer transmittierten und das einer reflektierten Welle. Für jeden Streuprozess werden hierbei der Intensitätsverlust der eingestrahlten Welle und der Intensitätszuwachs der gestreuten Welle und umgekehrt berechnet. Diese Zweiwellen-Approximation der dynamischen Beugungstheorie ermöglicht eine sehr gute Beschreibung der Reflektivität und der Transmission eines perfekten Kristalls.

Zunächst wird die Streuung an einer Lage betrachtet. Die reflektierte Welle  $S$  ist bezüglich

der einfallenden Welle  $T$  in der Phase um  $\pi/2$  bzw. um  $-i$  verschoben. Die Amplitude ist durch  $S = igT$  gegeben, wobei  $g = (2 d_{\text{hkl}}^2 r_e / V_{\text{u.c.}}) |F_{\text{hkl}}|$  die Stärke der partiellen Reflektion an dieser Schicht beschreibt [29]. Die Amplitude der transmittierten Welle reduziert sich um den identischen Betrag, sodass für diese  $(1 - ig_0)T \approx \exp(-ig_0)T$  gilt.

Wird diese Beschreibung auf den unendlich ausgedehnten Stapel erweitert, so kann unter Vernachlässigung der Reflektionen höherer Ordnung und für die Annahme einer kleinen Reflektivität pro Schicht  $g$  der Formalismus in einer Matrix-Schreibweise für eine Schicht  $j$  wie folgt dargestellt werden [29, 32, 148]:

$$\begin{pmatrix} S_j \\ T_j \end{pmatrix} = \underbrace{H \cdot L}_{\mathcal{M}} \begin{pmatrix} S_{j+1} \\ T_{j+1} \end{pmatrix} \quad (\text{C.1})$$

Mit Hilfe dieser Schreibweise kann zwischen den Absorptions- und Streuungseffekten ( $H$ -Matrix) und den Propagationseffekten ( $L$ -Matrix) einer Netzebene unterschieden werden, die in einer Reflektions- und Transmissionsmatrix  $\mathcal{M}$  folgendermaßen definiert werden [32, 148]:

$$H = \frac{1}{\tau} \begin{pmatrix} (\tau - \rho) & \rho \\ -\rho & 1 \end{pmatrix} \quad L = \begin{pmatrix} \exp(i\phi) & 0 \\ 0 & \exp(-i\phi) \end{pmatrix} \quad (\text{C.2})$$

$$\text{mit :} \quad \rho = -i \frac{4\pi r_e P(\Theta) F_{\text{hkl}} d_{\text{hkl}}}{q_{\text{hkl}} V_{\text{u.c.}}} \quad \tau = 1 - i \frac{4\pi r_e F_{000} d_{\text{hkl}}}{q_{\text{hkl}} V_{\text{u.c.}}} \quad (\text{C.3})$$

$$\text{sowie} \quad \phi = \frac{q_{\text{hkl}} d_{\text{hkl}}}{2} \quad q_{\text{hkl}} = \frac{4\pi \sin(\Theta)}{\lambda} \quad P(\Theta) = \frac{1 + \cos(2\Theta)}{2} \quad (\text{C.4})$$

Die Schichten werden in Analogie zu den Netzebenen einer Bragg-Reflexion mit den Miller-schen Indizes (hkl) aufgefasst und sind mit dem Abstand  $d_{\text{hkl}}$  voneinander getrennt. Weiterhin sind  $q_{\text{hkl}} = |\mathbf{K}|$  der Betrag des Streuvektors,  $F_{\text{hkl}}$  der komplexe Strukturfaktor zusammen mit der Dispersionskorrektur (Gleichung II.21 auf S. 27),  $V_{\text{u.c.}}$  das Volumen der Einheitszelle,  $r_e$  der Elektronenradius und  $P$  der Polarisationsfaktor, der den Einfluss der Polarisation der verwendeten (unpolarisierten) Röntgenstrahlung in Abhängigkeit vom Bragg-Beugungswinkel beschreibt. Die Reflektivität einer Schicht  $R = |\mathcal{R}|^2$  kann aus dem Betragsquadrat der Reflektivitätsamplitude der gestreuten Welle  $\mathcal{R}$  berechnet werden. Diese Reflektivität ist durch das Verhältnis der Matrixkomponenten  $\mathcal{R} = \mathcal{M}_{1,2}/\mathcal{M}_{2,2}$  gegeben. In Analogie lässt sich die Transmission  $T$  einer Schicht durch  $T = |\mathcal{T}|^2 = |1/\mathcal{M}_{2,2}|^2$  berechnen [32, 148].

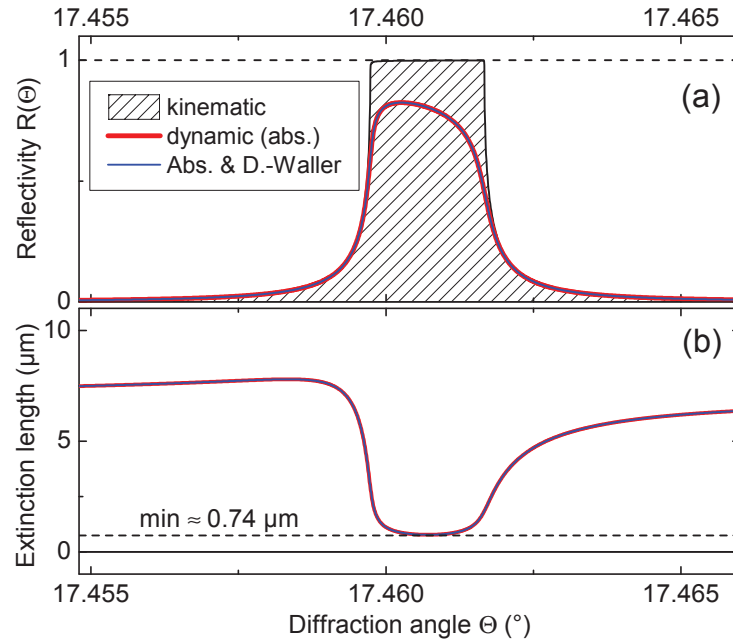
Für einen perfekten Kristall ist diese Berechnung auf eine Anzahl von  $N$  Netzebenen erweiterbar, indem eine Matrixmultiplikation der jeweiligen Netzebenen (fast-matrix-transfer-Methode) durchgeführt wird [353]. Für eine Untermenge von gleichen Netzebenen  $N(k)$  sind die Matrizen ( $\mathcal{M}_j \in \mathbb{R}^{2 \times 2}$ ) identisch. Anstatt einer sequentiellen Matrixmultiplikation kann die Berechnung der  $N(k)$ -ten-Potenz über die identischen Matrizen  $\mathcal{M}_{N(k)}$  beschleunigt werden [32].

$$\mathcal{M}^{\text{tot}} = \prod_{j=1}^N \mathcal{M}_j = \prod_{k=1}^K \underbrace{\left( \prod_{n_k=1}^{N(k)} \mathcal{M}_{n_k} \right)}_{\text{identische } \mathcal{M}_j} = \prod_{k=1}^K \left( \mathcal{M}_{N(k)} \right)^{N(k)} \quad (\text{C.5})$$

Die absolute Reflektivität bzw. die absolute Transmission in Abhängigkeit vom Streuvektor lautet somit wie folgt [32]:

$$R_{\text{tot.}} = \left| \mathcal{M}_{1,2}^{\text{tot}} / \mathcal{M}_{2,2}^{\text{tot}} \right|^2 \quad T_{\text{tot.}} = \left| 1 / \mathcal{M}_{2,2}^{\text{tot}} \right|^2 \quad (\text{C.6})$$

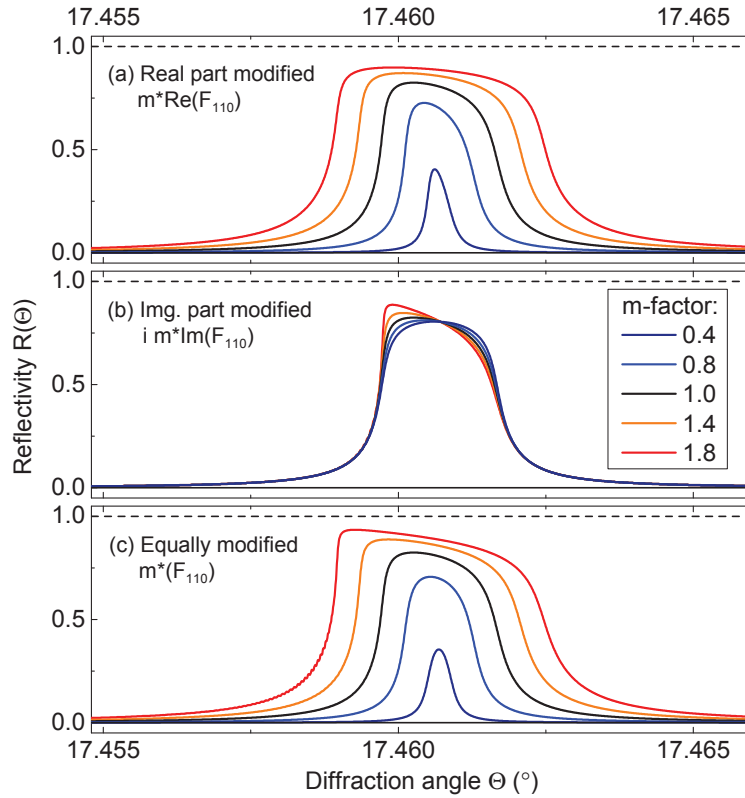
Die winkelabhängige Reflektivität ohne und mit Absorption (Dispersions- und Absorptionskorrektur aus Gleichung II.18 auf S. 26) wird für einen perfekten Einkristall und eine ideale Röntgenstrahlung (monochromatisch und kollimiert) in Abbildung C.2(a) dargestellt. Für



**Abbildung C.2:** (a) Reflektivität  $R_0$  der (110) Bragg-Reflexion in Abhängigkeit vom Beugungswinkel  $\Theta_{\text{hkl}}$  unter Verwendung des Darwin Formalismus für einen perfekten  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristall ohne (schwarz) und mit (rot) Absorption bzw. mit Berücksichtigung der Debye-Waller Faktoren (blau). (b) Zugehörige Extinktionslänge als Funktion des Beugungswinkels  $\Theta_{\text{hkl}}$ . Die Eindringtiefe aufgrund von Absorptionseffekten der  $\sim 8 \text{ keV}$  Röntgenstrahlung beträgt bei diesem Bragg-Beugungswinkel etwa  $7 \mu\text{m}$  [168]. Die Abweichung zwischen dem linken und rechten Rand sind auf den Borrmann-Effekt zurückzuführen.

diese idealisierte Röntgenstrahlung besitzt eine Bragg-Reflexion im Fall ohne Absorption eine endliche Breite. Der Bereich mit 100-prozentiger Reflektivität wird als Darwin-Plateau bezeichnet. Unter Berücksichtigung der begrenzten Eindringtiefe der Röntgenstrahlung aufgrund von Absorption sinkt die maximale Reflektivität auf  $\sim 80\%$ , welche für  $\Theta_{\text{hkl}} \approx 17.46^\circ$  erreicht wird. Die Form und Breite der Reflektivitätskurve folgt aus der Streugeometrie und ist stark von der Größe und der Phase des Struktur factors, d.h. von der Stärke der Wechselwirkung, abhängig. Beispiele hierfür sind in Abbildung C.3 auf S. 150 dargestellt. Die Eindringtiefe in Abhängigkeit von  $\Theta_{\text{hkl}}$  ist in Abbildung C.2(b) dargestellt. Im kinematischen Fall ist diese ausschließlich durch die Absorptionseffekte bestimmt, wobei sich die Absorptionslänge für  $\text{Cu } K_\alpha$ -Röntgenstrahlung mit lotrechter Einstrahlung von  $23 \mu\text{m}$  für  $\Theta_{\text{hkl}} = 17.46^\circ$  auf  $\alpha_{\text{abs}} \approx 7 \mu\text{m}$  reduziert. Die Asymmetrie der Reflektivität und der Eindringtiefe folgt aus dem Borrmann-Effekt, wobei Lichtwellen mit ihrem Intensitätsmaximum auf den Netzebenen eine höhere Absorption erfahren als solche mit ihrem Intensitätsmaximum zwischen den Netzebenen [174–177].

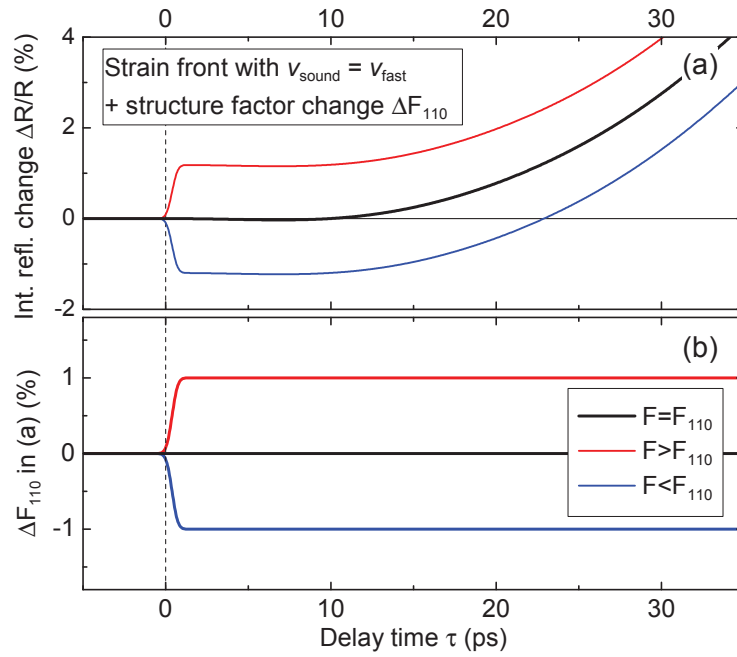
In Abbildung II.10(b) auf S. 30 wurde bereits die Transmission der Röntgenstrahlung in Abhängigkeit der Kristalldicke in einem perfekten Einkristall ohne (blaue Linie) und mit Extinktionseffekten (rote Linie) untersucht. Die Gegenüberstellung der Absorptions- und Extinktionslängen der (110) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  zeigt, dass sich die Eindringtiefe aufgrund



**Abbildung C.3:** Winkelabhängige Reflektivität  $R(\Theta_{hkl})$  für die (110) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  berechnet mit dem Darwin-Formalismus (in Analogie zu Abbildung C.2) für eine Variation des Realteils (a), des Imaginärteils (b), bzw. für eine Modulation des Betrags (c) des Strukturformfaktors  $F_{110} = \text{Re}(F_{110}) + i \text{Im}(F_{110})$  skaliert um einen Faktor  $m$ .

von Mehrfachstreuung um bis zu einer Größenordnung ( $\alpha_{\text{extinc}} \approx 0.7 \mu\text{m}$ ) reduziert. In einem realen Kristall werden die Extinktionseffekte häufig durch die Sekundär-Extinktion dominiert [160]. Diese wird in der Abbildung C.1 durch die rot gestrichelten Pfeile illustriert und bezeichnet die Abschwächung der eingestrahnten Welle  $T_0$  durch Reflexion an den Netzebenen der oberen Schichten. Im Kontrast hierzu ist die Primär-Extinktion (blau gestrichelte Pfeile) auf die Abschwächung der reflektierten Welle durch erneute Bragg-Beugung in Richtung von  $T_0$  zurückzuführen [160].

Eine Gegenüberstellung der transienten Änderung der integralen Reflektivität durch eine instantane Strukturformfaktoränderung bei gleichzeitiger Propagation einer akustischen Deformationswelle von der Kristalloberfläche ist in Abbildung C.4(a) dargestellt. In Abbildung C.4(b) ist der zugehörige Verlauf einer konstanten (schwarz) sowie einer positiven (rot) und negativen (blau) Variation des Strukturformfaktors dargestellt. Im Limit eines imperfekten (*ideally imperfect*) Einkristalls mit extrem hoher Mosaizität fehlen die Interferenzeffekte, sodass die dynamische und die kinetische Beugungstheorie die gleichen Ergebnisse entsprechend der Abbildung C.4(b) liefern. In Analogie zur kinematischen Beugungstheorie erfolgt die Modulation der Reflektivität des Kristalls durch die Strukturformfaktoränderung instantan. Zusätzlich wird diese von einer langsamen Zunahme der Reflektivität durch die Propagation der Deformationswelle überlagert, die sich lediglich mit der Schallgeschwindigkeit von einigen 1000m/s im Material ausbreiten kann. Die Schnelligkeit des Anstiegs ist im Wesentlichen von der Schallgeschwindigkeit der jeweiligen Phononmode und von der Magnitude des Strukturformfaktors abhän-



**Abbildung C.4:** (a) Änderung der integralen Reflektivität der (110) Bragg-Reflexion eines perfekten  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristalls durch die Propagation einer Deformationswelle senkrecht von der Kristalloberfläche in das Material. Gleichzeitig erfolgt eine Modulation des Strukturfaktors der Bragg-Reflexion gemäß der in (b) illustrierten Änderungen von  $\Delta F_{110}$ : Eine reine Deformationswelle ( $\Delta F_{110} = 0$ , schwarz) sowie eine zusätzliche 1-prozentigen und stufenförmige Zunahme (rot) und Abnahme (blau) des Strukturfaktors am Verzögerungszeitnullpunkt  $\tau_0 = 0$  ps.

gig, welche die Extinktionslänge einer Bragg-Reflexion mitbestimmt. Aufgrund einer räumlich limitierten Detektorfläche zeigt der Anstieg der Kurve üblicherweise eine quadratische Abhängigkeit von der Propagationstiefe  $s$  (siehe Abbildung II.10 auf S. 30). Die in Abbildung V.8(b) auf S. 109 gezeigten sehr kleinen Effekte zu geringen Verzögerungszeiten  $\tau < 10$  ps sind somit sehr wahrscheinlich mit einer Modulation der Strukturfaktoren zu erklären.





## D Experimentelle Details und Optimierungen

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden zusätzlich folgende Optimierungen & Weiterentwicklungen der Femtosekunden-Röntgendiffraktion implementiert:

- (a) Experimenteller Aufbau und Messprogramm (LabView) für Experimente der Einkristall-Röntgenbeugung mit mechanischem 500 Hz Chopper und einem pin-Dioden-Detektorsystem.
- (b) Autonom arbeitenden *closed-loop* Software (Python) zur Stabilisierung und Optimierung des Photonenflusses der Femtosekunden-Röntgenquelle sowie zur Überwachung des Lasersystems.
- (c) Entwicklung einer Einkristall- und Pulver-Röntgenbeugung Analyse-Software (Python) für Flächendetektoren: Identifikation der Einkristall-Bragg-Reflexionen und Bestimmung der Kristallorientierung mittels  $\Theta_{\text{hkl}}$ -Scan. Integration der gebeugten Intensität entlang der Kegelschnitte von Beugungswinkel und Detektorfläche und vorläufige Auswertung der transienten Intensitätsänderungen unter Verwendung der Normierungsmethode mit mechanischem Chopper.

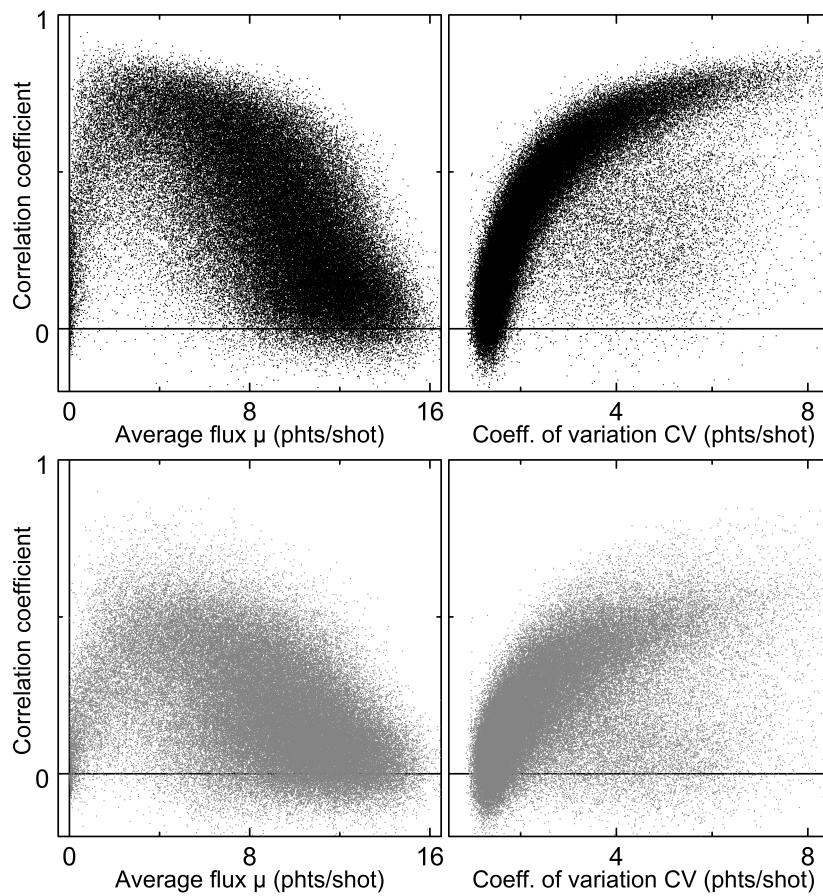
### Auswertung der Verschiebung der *rocking curves*

Zur Auswertung der Messdaten wird die *rocking curve* des unangeregten Kristalls mittels einer gaußförmigen Funktion angepasst und auf ihr Maximum normiert. Die gaußförmige Funktion des angeregten Kristalls wird aus der Anpassungskurve zusammen mit dem gemessenen und interpolierten  $\Delta I/I(\Theta_{\text{hkl}})$  gewonnen. In Abbildung V.19(a) auf S. 120 werden diese Funktionen durch die orange und blaue Kurve illustriert. Die Summe der Fehlerquadrate der beiden Funktionen zueinander wird berechnet, wobei eine der Funktionen in der Amplitude um den Faktor A reskaliert und entlang der x-Achse um den Beugungswinkel  $\Delta\delta$  verschoben wird. Das Minimum der Summe der Fehlerquadrate wird für die Verschiebung des Schwerpunktes von  $\Delta\delta = -(3.1 \pm 0.8)^\circ \times 10^{-3}$  erreicht und korrespondiert zu einer expansiven Deformationsamplitude von  $\Delta d_{110}^{\text{c}}/d_{110}^{\text{c}} = +(2 \pm 0.5) \times 10^{-4}$ .

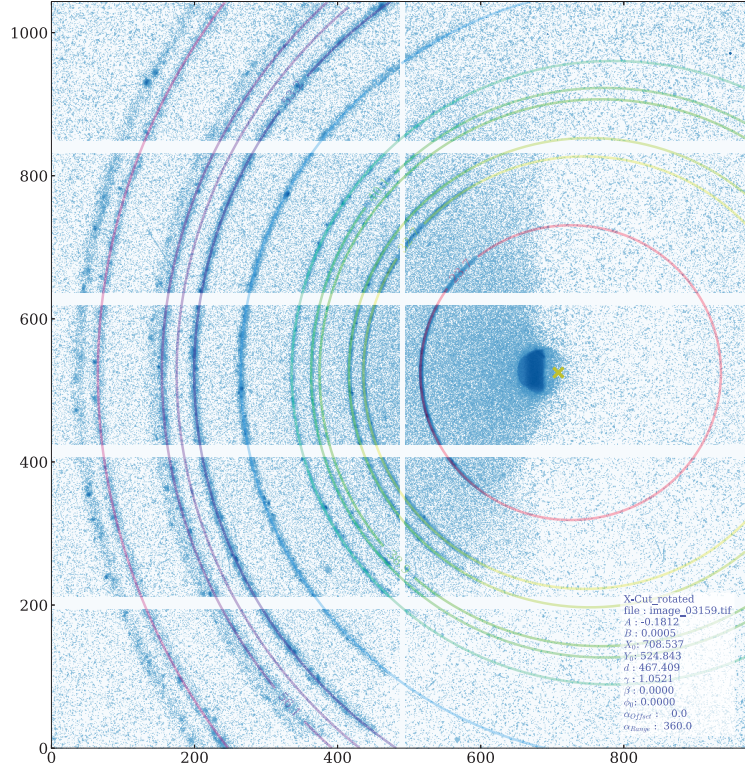
### Details zum Vergleich der Datenauswertung mit und ohne Chopper

Für einen korrekten Vergleich der Methoden wird eine äquivalente Akquisitionszeit berücksichtigt, indem nur jedes zweite Röntgen-Impuls-Paar in die Auswertung mit mechanischem Chopper eingeht. Damit ist die Signal-Information in der Auswertung mit Chopper nur in  $\sim 50\%$  der gemessenen Photonen enthalten und die Messzeit in der Signal- bzw. in der Referenzmessung beträgt nur 1.25 Sekunden.

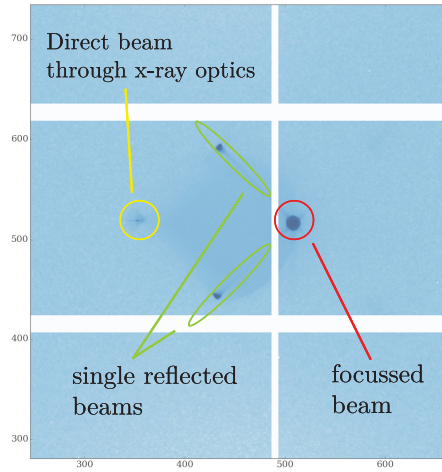
## Ergänzende Abbildungen



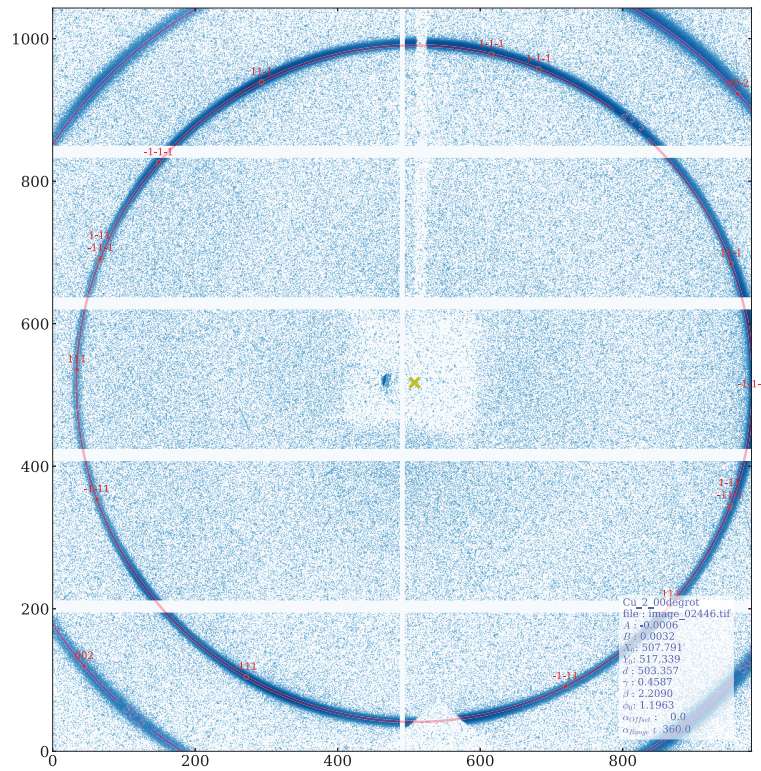
**Abbildung D.1:** Korrelationskoeffizient  $\varrho_{A,B}$  des sequenziell gemessenen Photonenflusses in Abhängigkeit vom mittleren Photonenfluss  $\mu$  (linke Spalte) und vom Variationskoeffizient CV (rechte Spalte) für eine Paket-Größe von 250 Röntgenimpulsen (jeweils ein Punkt) für die (114) Bragg-Reflexion von  $\text{LiNbO}_3$  und für eine temporale Verschiebung von 1 ms (oben, schwarz) und 10 ms (unten, grau). Die Auswertung der Messwerte erfolgte in Analogie zum Korrelationskoeffizienten  $\varrho_{A,B}$  in Kapitel IV.4.2 und CV in Kapitel IV.5.2. Die Graphen illustrieren, dass der Photonenfluss der Femtosekunden-Röntgenquelle zeitlich zueinander korreliert  $\varrho_{A,B} \gtrsim 0.5$  ist. Dieses ist besonders dann der Fall, wenn der Photonenfluss in einem Paket aufgrund von Photonenflussschwankungen gering ist. In diesem Fall agiert die Normierungsmethode mit einem mechanischen 500 Hz Chopper bei einer 1 kHz Quellenrepetitionsrate nahezu wie ein idealer Strahlteiler. Für Pakete mit einem überdurchschnittlich hohen Photonenfluss nähert sich  $\varrho_{A,B} = 0$  an, da hier die mechanischen Einflüsse geringer sind, wodurch die Femtosekunden-Röntgenquelle einer idealen Poisson Lichtquelle ähnelt (Abbildung IV.12).



**Abbildung D.2:** Debye-Scherrer-Ringe von einer  $\text{LiNbO}_3$ -Pulverprobe aufgenommen in 400 s mit dem Röntgenflächendetektor Pilatus 1M, Dectris (logarithmische Farbskala). Zur Minimierung des systematischen Fehlers der 5 Fitparameter ( $a_0$ ,  $b_0$ ,  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $d_0$ ) erfolge die Aufnahme mit einem ähnlichen Einfallswinkel ( $\Theta_{\text{hkl}} = 20^\circ$ ) wie für den Einkristall. Die farbigen Ellipsen indizieren die erwarteten Debye-Scherrer-Ringe mit dem entsprechend  $\Theta_{\text{hkl}}$  Beugungswinkel der Bragg-Reflexionen.



**Abbildung D.3:** Fokussierung der Röntgenstrahlen zu einem 100 – 150  $\mu\text{m}$  großen Quadrat (rote Ellipse) mit Hilfe der Montel-Röntgenoptik (logarithmische Farbskala). Durch die zweifache Bragg-Beugung an den senkrecht zueinander angeordneten elliptischen Spiegeln im Kirkpatrick-Baez Schema [275] werden die unerwünschten Spektralkomponenten mit einem sehr guten Reflektivitätsverhältnis ( $\text{Cu K}_\beta/\text{Cu K}_\alpha \approx 0.0005$ ) unterdrückt [276, 277]. Sowohl der direkte Strahl (gelbe Ellipse) als auch die beiden einfach reflektierten Strahlen (grüne Ellipsen), die die Röntgenoptik partiell transmittieren können, werden mit Hilfe von Blei-Blenden zwischen Probe und Optik entfernt.



**Abbildung D.4:** Die Röntgendiffraktion an dem 20  $\mu\text{m}$  dicken Kupferband (logarithmische Farbskala), das an erster Stelle zur lasergetriebenen Erzeugung von Röntgenstrahlung dient, zeigt deutlich ein Beugungsbild einer Pulverprobe.



# Abbildungsverzeichnis

II.1	Phasendiagramm von $\text{LiNbO}_3$ . . . . .	7
II.2	Kristallstruktur von $\text{LiNbO}_3$ in der ferroelektrischen Phase ( $T < T_c$ ) . . . . .	9
II.3	Schematischer Aufbau und Bandstruktur eines Halbleiterbauelements . . . . .	11
II.4	Schema zur Messung des <i>bulk-photovoltaic effect</i> . . . . .	12
II.5	Verschiebestrom vs. optische Gleichrichtung . . . . .	15
II.6	Berechnetes Deformationspotential von $\text{LiNbO}_3$ . . . . .	20
II.7	Phonon-Dispersionsrelation von Galliumarsenid . . . . .	21
II.8	Illustration der elastischen Streuung von Röntgenstrahlen . . . . .	25
II.9	Reflektivität $R(\Theta_{\text{hkl}})$ in Abhängigkeit der Anzahl von Netzebenen . . . . .	29
II.10	Integrale Reflektivität und Transmission in einem perfekten Einkristall . . . . .	30
II.11	Schematische Darstellung der Kristall-Mosaizität . . . . .	31
II.12	Integrale Reflektivität eines gebogenen Quarz-Kristalls . . . . .	32
II.13	Winkelabhängige Reflektivität eines <i>ideally perfect</i> & <i>ideally imperfect</i> Kristalls . . . . .	33
III.1	Schema des optischen Anrege- und Röntgen-Abfrage-Experiments . . . . .	35
III.2	Modell der lasergetriebenen Röntgenerzeugung . . . . .	41
III.3	$\text{Cu } K_\alpha$ -Photonenfluss vs. Wellenlänge des treibenden Lasers . . . . .	43
III.4	Fotografie des Aufbaus zur Röntgenerzeugung . . . . .	46
III.5	Fotografie des Goniometers zur Justage der Proben: $\text{LiNbO}_3$ & Bismut . . . . .	49
III.6	Dectris Hybrid-Pixel-Technologie . . . . .	50
III.7	Größenvergleich der Bragg-Reflexion und der pin-Dioden-Detektorfläche . . . . .	52
III.8	Amptek pin-Dioden-Detektor-Spektrum . . . . .	52
III.9	Rhomboedrische Einheitszelle von Bismut . . . . .	55
III.10	Röntgendiffraktionsexperiment an einem Bismut-Nanofilm (40 nm) . . . . .	56
IV.1	Zeitlicher Verlauf des Photonenflusses . . . . .	62
IV.2	Experimentelle Photonen-Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktionen . . . . .	63
IV.3	Frequenzspektrum des Photonenflusses vs. der Verteilungsfunktionen . . . . .	66
IV.4	Intensitäts-„Specklemuster“ einer anisotropen Fluoreszenz . . . . .	68
IV.5	Experimenteller Nachweis der Kossel-Linien . . . . .	69
IV.6	Gegenüberstellung der Normierungskonzepte . . . . .	71
IV.7	Schema eines idealen und verlustfreien Strahlteilers . . . . .	72
IV.8	Schema des korrelierten Normierungskonzeptes mit 50/50-Strahlteiler . . . . .	72
IV.9	$\Delta\text{SSNR}$ und $\Delta\text{SNR}$ vs. Photonenfluss . . . . .	76
IV.10	Qualitätsvergleich der Messdaten der (110) Bragg-Reflexion von $\text{LiNbO}_3$ . . . . .	83
IV.11	Gegenüberstellung der Signal-Definitionen . . . . .	86
IV.12	2d-Histogramm $P(\text{CV}, \mu)$ des Variationskoeffizienten $\text{CV} := \sigma^2/\mu$ . . . . .	88
IV.13	Schema zur Charakterisierung der Raumwinkelfluktuationen . . . . .	90
IV.14	Vorläufe Resultate zur Charakterisierung der Raumwinkelfluktuationen . . . . .	91
V.1	Lineares Absorptionsspektrum des 50 $\mu\text{m}$ dicken $\text{LiNbO}_3$ -Einkristalls . . . . .	95
V.2	Experimentelle Bestimmung der Multi-Photonen-Absorptionskoeffizienten . . . . .	96
V.3	Optisches Eindringprofil für lineare und Multi-Photonen-Absorption . . . . .	97

V.4	Verlängerung der Anrege-Lichtimpulse . . . . .	102
V.5	Optische Zerstörschwelle von $\text{LiNbO}_3$ . . . . .	103
V.6	Fotografie des x-geschnittenen, undotierten $\text{LiNbO}_3$ -Kristalls . . . . .	106
V.7	Identifikation der Bragg-Reflexionen durch $\Theta$ -Scan . . . . .	107
V.8	Zeitskalen-Übersicht der Femtosekunden-Röntgendiffraktion . . . . .	109
V.9	Statische- und Femtosekunden-Pulver-Röntgenbeugung an $\text{LiNbO}_3$ . . . . .	110
V.10	Modell-Einkristall-Komposition . . . . .	112
V.11	Schema der Propagation einer stufenförmigen Deformationswelle . . . . .	112
V.12	Modell-System: Winkelabhängige Reflektivitätsänderung . . . . .	113
V.13	Modell-System: Integrale Reflektivitätsänderung . . . . .	114
V.14	Spezielle Anrege-Abfrage-Geometrie des $\text{LiNbO}_3$ -Kristalls . . . . .	115
V.15	E-Feldkomponenten entlang der $\text{LiNbO}_3$ -Kristallrichtungen . . . . .	116
V.16	Gemessene unnormierte Transienten $\Delta I/I$ der (110) Bragg-Reflexion . . . . .	117
V.17	Polar-Diagramm der (110) Bragg-Reflexion $(\Delta I/I)_{\text{norm}}(\tau, \phi)$ . . . . .	118
V.18	Reduktion der Strahldivergenz der Röntgenoptik . . . . .	119
V.19	<i>Rocking curve</i> bei $R(\tau = 800 \text{ ps}, \Theta_{\text{hkl}})$ . . . . .	120
V.20	Reflektivität $R(\tau, \Theta_{\text{hkl}})$ der (110) Bragg-Reflexion von $\text{LiNbO}_3$ . . . . .	122
V.21	Vorzeichen der Amplitude der Deformationswelle . . . . .	123
V.22	Gegenüberstellung der berechneten und experimentellen Transienten . . . . .	124
V.23	Resultate der Schwerpunktverschiebung der <i>rocking curves</i> . . . . .	125
V.24	Reflektivitätsänderung für einen imperfekten Einkristall . . . . .	126
V.25	Reflektivität eines imperfekten Kristalls vs. Mosaizitätsgrad . . . . .	127
V.26	Verschiebestrom in Abhängigkeit der Kristallausrichtung $(\phi)$ . . . . .	133
V.27	„Slowness Oberflächen“ der akustischen Phononmoden in $\text{LiNbO}_3$ . . . . .	136
V.28	Schema der Propagation der Deformationswellen für 3 Phononmoden . . . . .	137
B.1	Schematischer Aufbau des Selbstbeugungs-Autokorrektors . . . . .	145
B.2	Charakterisierung der Anrege-Impulse durch Selbstbeugung . . . . .	146
C.1	Dynamische Beugungstheorie in der Zweiwellen-Approximation (Darwin) . . . . .	147
C.2	Winkelabhängige Reflektivität und Extinktionslänge eines Einkristalls . . . . .	149
C.3	Strukturfaktor-Einfluss auf die winkelabhängige Reflektivität . . . . .	150
C.4	Modulation der integralen Reflektivität durch <i>strain wave</i> und Strukturfaktor . . . . .	151
D.1	Korrelation $\varrho_{A,B}$ vs. Photonenfluss und CV . . . . .	154
D.2	Debye-Scherrer-Ringe einer $\text{LiNbO}_3$ -Pulverprobe . . . . .	155
D.3	Fokussierung mittels Montel Multilagen-Röntgenoptik . . . . .	156
D.4	Röntgendiffraktion am $20 \mu\text{m}$ dicken Kupferband zur Röntgenerzeugung . . . . .	156

## Tabellenverzeichnis

III.1 Röntgenquellen mit ultrakurzer Impulsdauer und $E_{\text{ph}} > 4 \text{ keV}$ . . . . .	38
III.2 Eigenschaften der lasergetriebenen Femtosekunden-Röntgenquelle . . . . .	47
III.3 Röntgen-Absorptions- und Extinktionslängen in Bismut . . . . .	55
IV.1 $\Delta\text{SSNR}$ und Akquisitionszeit vs. Repetitionsrate . . . . .	78
V.1 Experimentell bestimmte Multi-Photonen-Absorptionskoeffizienten . . . . .	97
V.2 Dispersionseigenschaften optischer Materialien für 400 nm Licht . . . . .	100
V.3 Elektron-Loch-Paar-Dichte in Abhängigkeit der Anrege-Impulsdauer . . . . .	104
V.4 Ein-Photon-Leitfähigkeitstensor $\alpha_{ijk}$ gemäß der $3m$ Punktgruppe von $\text{LiNbO}_3$ .	131
V.5 Zwei-Photonen-Leitfähigkeitstensor $\sigma_{ijklm}$ der $3m$ Punktgruppe von $\text{LiNbO}_3$ . .	132





# Literaturverzeichnis

- [1] Beno Gutenberg. *Der Aufbau der Erde*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1925.
- [2] Walter Kertz. *Einführung in die Geophysik I*. Spektrum Akademischer Verlag, 1995.
- [3] T. L. Szabo. Diagnostic ultrasound imaging : Inside out. *Ultraschall in der Medizin - European Journal of Ultrasound*, 25(06):407–407, December 2004.
- [4] K. Shinokita, K. Reimann, M. Woerner, T. Elsaesser, R. Hey, and C. Flytzanis. Strong amplification of coherent acoustic phonons by intraminiband currents in a semiconductor superlattice. *Physical Review Letters*, 116(7):075504, February 2016.
- [5] O. B. Wright. Thickness and sound velocity measurement in thin transparent films with laser picosecond acoustics. *Journal of Applied Physics*, 71(4):1617–1629, February 1992.
- [6] T. Pezeril, P. Ruello, S. Gougeon, N. Chigarev, D. Mounier, J.-M. Breteau, P. Picart, and V. Gusev. Generation and detection of plane coherent shear picosecond acoustic pulses by lasers: Experiment and theory. *Physical Review B*, 75(17):174307, May 2007.
- [7] C. L. Poyser, A. V. Akimov, R. P. Champion, and A. J. Kent. Coherent phonon optics in a chip with an electrically controlled active device. *Scientific Reports*, 5:8279, February 2015.
- [8] C. v. Korff Schmising, M. Bargheer, M. Kiel, N. Zhavoronkov, M. Woerner, T. Elsaesser, I. Vrejoiu, D. Hesse, and M. Alexe. Coupled ultrafast lattice and polarization dynamics in ferroelectric nanolayers. *Physical Review Letters*, 98(25):257601, June 2007.
- [9] C. v. Korff Schmising, M. Bargheer, M. Kiel, N. Zhavoronkov, M. Woerner, T. Elsaesser, I. Vrejoiu, D. Hesse, and M. Alexe. Ultrafast structure and polarization dynamics in nanolayered perovskites studied by femtosecond X-ray diffraction. *Journal of Physics: Conference Series*, 92(1):012177, 2007.
- [10] C. v. Korff Schmising, A. Harpoeth, N. Zhavoronkov, M. Woerner, T. Elsaesser, M. Bargheer, M. Schmidbauer, I. Vrejoiu, D. Hesse, and M. Alexe. Femtosecond x-ray diffraction from nanolayered oxides. *Physics Procedia*, 3(1):333–341, January 2010.
- [11] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, J. C. Woo, D. S. Kim, M. Woerner, and T. Elsaesser. Excitation mechanisms of coherent phonons unravelled by femtosecond x-ray diffraction. *physica status solidi (b)*, 243(10):2389–2396, August 2006.
- [12] A. R. Goni, K. Strössner, K. Syassen, and M. Cardona. Pressure dependence of direct and indirect optical absorption in GaAs. *Physical Review B*, 36(3):1581–1587, July 1987.

- [13] B. Welber, M. Cardona, C. K. Kim, and S. Rodriguez. Dependence of the direct energy gap of GaAs on hydrostatic pressure. *Physical Review B*, 12(12):5729–5738, December 1975.
- [14] S. Dan-Dan, W. Qing-Lin, H. Chong, C. Kai, and P. Yue-Wu. Electronic and optical properties of lithium niobate under high pressure: A first-principles study. *Chinese Physics B*, 24(7):077104, 2015.
- [15] N. A. Pertsev, A. K. Tagantsev, and N. Setter. Phase transitions and strain-induced ferroelectricity in SrTiO<sub>3</sub> epitaxial thin films. *Physical Review B*, 61(2):R825–R829, January 2000.
- [16] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy, and D. G. Schlom. Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO<sub>3</sub>. *Nature*, 430(7001):758, August 2004.
- [17] A. Vasudevarao, A. Kumar, L. Tian, J. H. Haeni, Y. L. Li, C.-J. Eklund, Q. X. Jia, R. Uecker, P. Reiche, K. M. Rabe, L. Q. Chen, D. G. Schlom, and V. Gopalan. Multiferroic domain dynamics in strained strontium titanate. *Physical Review Letters*, 97(25):257602, December 2006.
- [18] K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom, and C. B. Eom. Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO<sub>3</sub> thin films. *Science*, 306(5698):1005–1009, November 2004.
- [19] D. Daranciang, M. J. Highland, H. Wen, S. M. Young, N. C. Brandt, H. Y. Hwang, M. Vattilana, M. Nicoul, F. Quirin, J. Goodfellow, T. Qi, I. Grinberg, D. M. Fritz, M. Cammarata, D. Zhu, H. T. Lemke, D. A. Walko, E. M. Dufresne, Y. Li, J. Larsson, D. A. Reis, K. Sokolowski-Tinten, K. A. Nelson, A. M. Rappe, P. H. Fuoss, G. B. Stephenson, and A. M. Lindenberg. Ultrafast photovoltaic response in ferroelectric nanolayers. *Physical Review Letters*, 108(8):087601, February 2012.
- [20] D. Schick, M. Herzog, H. Wen, P. Chen, C. Adamo, P. Gaal, D. G. Schlom, P. G. Evans, Y. Li, and M. Bargheer. Localized excited charge carriers generate ultrafast inhomogeneous strain in the multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, 112(9):097602, 2014.
- [21] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, M. Woerner, and T. Elsaesser. Recent progress in ultrafast x-ray diffraction. *Chem. Phys. Chem.*, 7(4):783–792, April 2006.
- [22] A. M. Glass, D. von der Linde, and T. J. Negran. High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 25(4):233–235, August 1974.
- [23] D. von der Linde, A. M. Glass, and K. F. Rodgers. Multiphoton photorefractive processes for optical storage in LiNbO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 25(3):155–157, August 1974.
- [24] M. Holtz, C. Hauf, A.-A. H. Salvador, R. Costard, M. Woerner, and T. Elsaesser. Shift-

- current-induced strain waves in  $\text{LiNbO}_3$  mapped by femtosecond x-ray diffraction. *Physical Review B*, 94(10):104302, September 2016.
- [25] D. A. Reis, M. F. DeCamp, P. H. Bucksbaum, R. Clarke, E. Dufresne, M. Hertlein, R. Merlin, R. Falcone, H. Kapteyn, M. M. Murnane, J. Larsson, Th. Missalla, and J. S. Wark. Probing impulsive strain propagation with x-ray pulses. *Physical Review Letters*, 86(14):3072–3075, April 2001.
  - [26] C. v. Korff Schmising, M. Bargheer, M. Kiel, N. Zhavoronkov, M. Woerner, T. Elsaesser, I. Vrejoiu, D. Hesse, and M. Alexe. Strain propagation in nanolayered perovskites probed by ultrafast x-ray diffraction. *Physical Review B*, 73(21):212202, June 2006.
  - [27] M. Woerner, C. v. Korff Schmising, M. Bargheer, N. Zhavoronkov, I. Vrejoiu, D. Hesse, M. Alexe, and T. Elsaesser. Ultrafast structural dynamics of perovskite superlattices. *Applied Physics A*, 96(1):83, July 2009.
  - [28] M. Herzog, D. Schick, W. Leitenberger, R. Shayduk, R. M. van der Veen, C. J. Milne, S. L. Johnson, I. Vrejoiu, and M. Bargheer. Tailoring interference and nonlinear manipulation of femtosecond x-rays. *New Journal of Physics*, 14(1):013004, 2012.
  - [29] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of Modern X-ray Physics*. 2011 John Wiley & Sons, Ltd, 2 edition, 2011.
  - [30] A. Authier. Optical properties of x-rays - dynamical diffraction. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 68(1):40–56, January 2012.
  - [31] M. Herzog, D. Schick, P. Gaal, R. Shayduk, C. v. Korff Schmising, and M. Bargheer. Analysis of ultrafast x-ray diffraction data in a linear-chain model of the lattice dynamics. *Applied Physics A*, 106(3):489–499, March 2012.
  - [32] D. Schick, A. Bojahr, M. Herzog, R. Shayduk, C. v. Korff Schmising, and M. Bargheer. udkm1dsim: A simulation toolkit for 1D ultrafast dynamics in condensed matter. *Computer Physics Communications*, 185(2):651–660, February 2014.
  - [33] H. G. Festl, P. Hertel, E. Krätzig, and R. von Baltz. Investigations of the photovoltaic tensor in doped  $\text{LiNbO}_3$ . *physica status solidi (b)*, 113(1):157–164, September 1982.
  - [34] S. M. Young and A. M. Rappe. First principles calculation of the shift current photovoltaic effect in ferroelectrics. *Physical Review Letters*, 109(11):116601, September 2012.
  - [35] R. S. Weis and T. K. Gaylord. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure. *Applied Physics A*, 37(4):191–203, August 1985.
  - [36] T. Elsaesser and M. Woerner. Perspective: Structural dynamics in condensed matter mapped by femtosecond x-ray diffraction. *The Journal of Chemical Physics*, 140(2):020901, January 2014.
  - [37] M. Chergui and A. H. Zewail. Electron and x-ray methods of ultrafast structural dynamics: Advances and applications. *Chem. Phys. Chem.*, 10(1):28–43, January 2009.

- [38] C. Rischel, A. Rousse, I. Uschmann, P.-A. Albouy, J.-P. Geindre, P. Audebert, J.-C. Gauthier, E. Fröster, J.-L. Martin, and A. Antonetti. Femtosecond time-resolved x-ray diffraction from laser-heated organic films. *Nature*, 390(6659):490, December 1997.
- [39] B. Freyer, J. Stingl, F. Zamponi, M. Woerner, and T. Elsaesser. The rotating-crystal method in femtosecond x-ray diffraction. *Optics Express*, 19(16):15506–15515, August 2011.
- [40] F. Zamponi, P. Rothhardt, J. Stingl, M. Woerner, and T. Elsaesser. Ultrafast large-amplitude relocation of electronic charge in ionic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(14):5207–5212, April 2012.
- [41] J. Stingl, F. Zamponi, B. Freyer, M. Woerner, T. Elsaesser, and A. Borgschulte. Electron transfer in a virtual quantum state of  $\text{LiBH}_4$  induced by strong optical fields and mapped by femtosecond x-ray diffraction. *Physical Review Letters*, 109(14):147402, 2012.
- [42] B. Freyer, F. Zamponi, V. Juvé, J. Stingl, M. Woerner, T. Elsaesser, and M. Chergui. Ultrafast inter-ionic charge transfer of transition-metal complexes mapped by femtosecond x-ray powder diffraction. *The Journal of Chemical Physics*, 138(14):144504, April 2013.
- [43] V. Juvé, M. Holtz, F. Zamponi, M. Woerner, T. Elsaesser, and A. Borgschulte. Field-driven dynamics of correlated electrons in  $\text{LiH}$  and  $\text{NaBH}_4$  revealed by femtosecond x-ray diffraction. *Physical Review Letters*, 111(21):217401, November 2013.
- [44] M. Woerner, M. Holtz, V. Juvé, T. Elsaesser, and A. Borgschulte. Femtosecond x-ray diffraction maps field-driven charge dynamics in ionic crystals. *Faraday Discussions*, 171(0):373–392, November 2014.
- [45] R. W. Schoenlein, W. P. Leemans, A. H. Chin, P. Volfbeyn, T. E. Glover, P. Balling, M. Zolotarev, K.-J. Kim, S. Chattopadhyay, and C. V. Shank. Femtosecond x-ray pulses at 0.4 Å generated by 90° Thomson scattering: A tool for probing the structural dynamics of materials. *Science*, 274(5285):236–238, October 1996.
- [46] N. Zhavoronkov, Y. Gritsai, M. Bargheer, M. Woerner, and T. Elsaesser. Generation of ultrashort  $K\alpha$  radiation from quasipoint interaction area of femtosecond pulses with thin foils. *Applied Physics Letters*, 86(24):244107, June 2005.
- [47] F. Zamponi, Z. Ansari, C. v. Korff Schmising, P. Rothhardt, N. Zhavoronkov, M. Woerner, T. Elsaesser, M. Bargheer, T. Trobitzsch-Ryll, and M. Haschke. Femtosecond hard x-ray plasma sources with a kilohertz repetition rate. *Applied Physics A*, 96(1):51–58, July 2009.
- [48] F. Zamponi, Z. Ansari, M. Woerner, and T. Elsaesser. Femtosecond powder diffraction with a laser-driven hard x-ray source. *Optics Express*, 18(2):947–961, January 2010.
- [49] M. Holtz, C. Hauf, J. Weisshaupt, A.-A. H. Salvador, M. Woerner, and T. Elsaesser. Towards shot-noise limited diffraction experiments with table-top femtosecond hard x-ray sources. *Structural Dynamics*, 4(5):054304, July 2017.

- 
- [50] L. Arizmendi. Photonic applications of lithium niobate crystals. *physica status solidi (a)*, 201(2):253–283, January 2004.
- [51] J. Czochralski. Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle, a new method for the measurement of the crystallization rate of metals. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 92:219–221, 1918.
- [52] J. Evers, P. Klüfers, R. Staudigl, and P. Stallhofer. Czochralski’s creative mistake: A milestone on the way to the gigabit era. *Angewandte Chemie*, 115(46):5862–5877, December 2003.
- [53] L. O. Svaasand, M. Eriksrud, G. Nakken, and A. P. Grande. Solid-solution range of  $\text{LiNbO}_3$ . *Journal of Crystal Growth*, 22(3):230–232, May 1974.
- [54] H. M. O’bryan, P. K. Gallagher, and C. D. Brandle. Congruent composition and Li-rich phase boundary of  $\text{LiNbO}_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 68(9):493–496, September 1985.
- [55] Y. S. Luh, M. M. Fejer, R. L. Byer, and R. S. Feigelson. Stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  single-crystal fibers for nonlinear optical applications. *Journal of Crystal Growth*, 85(1):264–269, November 1987.
- [56] J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso, and P. M. Bridenbaugh. Nonstoichiometry and crystal growth of lithium niobate. *Journal of Applied Physics*, 42(5):1846–1851, April 1971.
- [57] K. Nassau, H. J. Levinstein, and G. M. Loiacono. Ferroelectric lithium niobate. 2. Preparation of single domain crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27(6):989–996, June 1966.
- [58] R. Bhatt, I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, R. Bright, M. Soharab, A. K. Karnal, and P. K. Gupta. Control of intrinsic defects in lithium niobate single crystal for optoelectronic applications. *Crystals*, 7(2):23, January 2017.
- [59] G. Malovichko, V. Grachev, and O. Schirmer. Interrelation of intrinsic and extrinsic defects - congruent, stoichiometric, and regularly ordered lithium niobate. *Applied Physics B*, 68(5):785–793, May 1999.
- [60] B. Riscob, I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, R. Bhatt, N. Vijayan, A. K. Karnal, M. A. Wahab, and G. Bhagavannarayana. Effect of Mg doping on the growth aspects, crystalline perfection, and optical and thermal properties of congruent  $\text{LiNbO}_3$  single crystals. *Journal of Applied Crystallography*, 46(6):1854–1862, December 2013.
- [61] R. C. Miller, W. A. Nordland, and P. M. Bridenbaugh. Dependence of Second Harmonic Generation coefficients of  $\text{LiNbO}_3$  on melt composition. *Journal of Applied Physics*, 42(11):4145–4147, October 1971.
- [62] K. K. Wong, T.H. Lin, and updated by D. Craig S.H. Lee. *Properties of Lithium Niobate*. INSPEC, Institution of Electrical Engineering and Technology, 2002.

- [63] F. S. Chen. Optically induced change of refractive indices in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ . *Journal of Applied Physics*, 40(8):3389–3396, July 1969.
- [64] G. E. Peterson and J. R. Carruthers.  $^{93}\text{Nb}$  NMR as a sensitive and accurate probe of stoichiometry in  $\text{LiNbO}_3$  crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 1(1):98–99, June 1969.
- [65] G. A. Smolenskii, N. N. Krainik, N. P. Khuchua, V. V. Zhdanova, and I. E. Mylnikova. The Curie temperature of  $\text{LiNbO}_3$ . *physica status solidi (b)*, 13(2):309–314, January 1966.
- [66] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, and J. L. Bernstein. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal x-ray diffraction study at  $24^\circ\text{C}$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27(6):997–1012, June 1966.
- [67] R. Hsu, E. N. Maslen, D. du Boulay, and N. Ishizawa. Synchrotron x-ray studies of  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ . *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 53(3):420–428, 1997.
- [68] S. C. Abrahams, H. J. Levinstein, and J. M. Reddy. Ferroelectric lithium niobate. 5. Polycrystal x-ray diffraction study between  $24^\circ\text{C}$  and  $1200^\circ\text{C}$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27(6):1019–1026, June 1966.
- [69] A. Savage. Pyroelectricity and spontaneous polarization in  $\text{LiNbO}_3$ . *Journal of Applied Physics*, 37(8):3071–3072, July 1966.
- [70] S. H. Wemple, M. DiDomenico, and I. Camlibel. Relationship between linear and quadratic electro-optic coefficients in  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ , and other oxygen octahedra ferroelectrics based on direct measurement of spontaneous polarization. *Applied Physics Letters*, 12(6):209–211, March 1968.
- [71] K.-S. Kam, J. H. Henkel, and H.-C. Hwang. Band structure and spontaneous polarization of ferroelectric  $\text{LiNbO}_3$ . *The Journal of Chemical Physics*, 69(5):1949–1951, September 1978.
- [72] V. Gopalan, T. E. Mitchell, Y. Furukawa, and K. Kitamura. The role of nonstoichiometry in  $180^\circ$  domain switching of  $\text{LiNbO}_3$  crystals. *Applied Physics Letters*, 72(16):1981–1983, April 1998.
- [73] K. Y. Yun, D. Ricinschi, T. Kanashima, M. Noda, and M. Okuyama. Giant ferroelectric polarization beyond  $150\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$  in  $\text{BiFeO}_3$  thin film. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(5A):L647, April 2004.
- [74] B. T. Matthias and J. P. Remeika. Ferroelectricity in the ilmenite structure. *Physical Review*, 76(12):1886–1887, December 1949.
- [75] L. Z. Tan, F. Zheng, S. M. Young, F. Wang, S. Liu, and A. M. Rappe. Shift current bulk photovoltaic effect in polar materials - hybrid and oxide perovskites and beyond. *npj Computational Materials*, 2:16026, August 2016.

- 
- [76] E. L. Wooten, K. M. Kissa, A. Yi-Yan, E. J. Murphy, D. A. Lafaw, P. F. Hallemeier, D. Maack, D. V. Attanasio, D. J. Fritz, G. J. McBrien, and D. E. Bossi. A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 6(1):69–82, January 2000.
  - [77] J. Shang, J. Sun, Q. Li, J. Yang, L. Zhang, and J. Xu. Single-block pulse-on electro-optic Q-switch made of LiNbO<sub>3</sub>. *Scientific Reports*, 7(1):4651, July 2017.
  - [78] M. Bazzan and C. Sada. Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications. *Applied Physics Reviews*, 2(4):040603, October 2015.
  - [79] C. Winnewisser, P. Uhd Jepsen, M. Schall, V. Schyja, and H. Helm. Electro-optic detection of THz radiation in LiTaO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub> and ZnTe. *Applied Physics Letters*, 70(23):3069–3071, June 1997.
  - [80] A. Dhar and A. Mansingh. Optical properties of reduced lithium niobate single crystals. *Journal of Applied Physics*, 68(11):5804–5809, December 1990.
  - [81] H. Xia, X. Zeng, J. Wang, J. Zhang, J. Xu, Y. Zhang, and Q. Nie. Optical absorption spectra of LiNbO<sub>3</sub>, Fe:LiNbO<sub>3</sub>, and Zn:Fe:LiNbO<sub>3</sub> single crystals grown by Bridgman method. *Crystal Research and Technology*, 39(4):337–342, April 2004.
  - [82] O. Beyer, D. Maxein, K. Buse, B. Sturman, H. T. Hsieh, and D. Psaltis. Investigation of nonlinear absorption processes with femtosecond light pulses in lithium niobate crystals. *Physical Review E*, 71(5):056603, 2005.
  - [83] O. Beyer, D. Maxein, K. Buse, B. Sturman, H. T. Hsieh, and D. Psaltis. Femtosecond time-resolved absorption processes in lithium niobate crystals. *Optics Letters*, 30(11):1366, June 2005.
  - [84] G. D. Boyd, Robert C. Miller, K. Nassau, W. L. Bond, and A. Savage. LiNbO<sub>3</sub>: An efficient phase matchable nonlinear optical material. *Applied Physics Letters*, 5(11):234–236, December 1964.
  - [85] S. L. Shapiro. Second harmonic generation in LiNbO<sub>3</sub> by picosecond pulses. *Applied Physics Letters*, 13(1):19–21, July 1968.
  - [86] R. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 3 edition, 2008.
  - [87] K. H. Yang, P. L. Richards, and Y. R. Shen. Generation of far-infrared radiation by picosecond light pulses in LiNbO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 19(9):320–323, November 1971.
  - [88] G. Gallot and D. Grischowsky. Electro-optic detection of terahertz radiation. *JOSA B*, 16(8):1204–1212, August 1999.
  - [89] A. G. Stepanov, J. Hebling, and J. Kuhl. Efficient generation of subpicosecond terahertz radiation by phase-matched optical rectification using ultrashort laser pulses with tilted pulse fronts. *Applied Physics Letters*, 83(15):3000–3002, 2003.

- [90] A. G. Stepanov, J. Kuhl, I. Z. Kozma, E. Riedle, G. Almási, and J. Hebling. Scaling up the energy of THz pulses created by optical rectification. *Optics Express*, 13(15):5762–5768, July 2005.
- [91] K.-L. Yeh, M. C. Hoffmann, J. Hebling, and Keith A. Nelson. Generation of 10 $\mu$ J ultrashort terahertz pulses by optical rectification. *Applied Physics Letters*, 90(17):171121, April 2007.
- [92] J. Hebling, K.-L. Yeh, M. C. Hoffmann, B. Bartal, and K A. Nelson. Generation of high-power terahertz pulses by tilted-pulse-front excitation and their application possibilities. *JOSA B*, 25(7):B6–B19, July 2008.
- [93] H. Hirori, A. Doi, F. Blanchard, and K. Tanaka. Single-cycle terahertz pulses with amplitudes exceeding 1 MV/cm generated by optical rectification in LiNbO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 98(9):091106, February 2011.
- [94] D. H. Jundt, G. A. Magel, M. M. Fejer, and R. L. Byer. Periodically poled LiNbO<sub>3</sub> for high-efficiency second-harmonic generation. *Applied Physics Letters*, 59(21):2657–2659, November 1991.
- [95] M. M. Fejer, G. A. Magel, D. H. Jundt, and R. L. Byer. Quasi-phase-matched second harmonic generation: Tuning and tolerances. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 28(11):2631–2654, November 1992.
- [96] L. E. Myers, R. C. Eckardt, M. M. Fejer, R. L. Byer, W. R. Bosenberg, and J. W. Pierce. Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO<sub>3</sub>. *JOSA B*, 12(11):2102–2116, November 1995.
- [97] L. E. Myers, W. R. Bosenberg, G. D. Miller, R. C. Eckardt, M. M. Fejer, and R. L. Byer. Quasi-phase-matched 1.064- $\mu$ m-pumped optical parametric oscillator in bulk periodically poled LiNbO<sub>3</sub>. *Optics Letters*, 20(1):52–54, January 1995.
- [98] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh, and K. Watanabe. First-order quasi-phase matched LiNbO<sub>3</sub> waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation. *Applied Physics Letters*, 62(5):435–436, February 1993.
- [99] G. D. Miller, R. G. Batchko, W. M. Tulloch, D. R. Weise, M. M. Fejer, and R. L. Byer. 42%-efficient single-pass cw second-harmonic generation in periodically poled lithium niobate. *Optics Letters*, 22(24):1834–1836, December 1997.
- [100] F. S. Chen, J. T. LaMacchia, and D. B. Fraser. Holographic storage in lithium niobate. *Applied Physics Letters*, 13(7):223–225, October 1968.
- [101] A. Adibi, K. Buse, and D. Psaltis. System measure for persistence in holographic recording and application to singly-doped and doubly-doped lithium niobate. *Applied Optics*, 40(29):5175–5182, October 2001.
- [102] H.-T. Hsieh, D. Psaltis, O. Beyer, D. Maxein, C. v. Korff Schmising, K. Buse, and B. Sturman. Femtosecond holography in lithium niobate crystals. *Optics Letters*, 30(17):2233, September 2005.



- 
- [103] Y. Kong, S. Liu, and J. Xu. Recent advances in the photorefraction of doped lithium niobate crystals. *Materials*, 5(10):1954–1971, October 2012.
  - [104] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein, and K. Nassau. Optically induced refractive index inhomogeneities in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ . *Applied Physics Letters*, 9(1):72–74, July 1966.
  - [105] T. R. Volk, M. A. Ivanov, N. M. Rubinina, A. I. Kholodnykh, and H. Metz. Non-photorefractive  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$  as the effective material for the nonlinear optics. *Ferroelectrics*, 95(1):121–125, July 1989.
  - [106] C. Somma, K. Reimann, C. Flytzanis, T. Elsaesser, and M. Woerner. High-field terahertz bulk photovoltaic effect in lithium niobate. *Physical Review Letters*, 112(14):146602, April 2014.
  - [107] V. M. Fridkin. Bulk photovoltaic effect in noncentrosymmetric crystals. *Crystallography Reports*, 46(4):654–658, July 2001.
  - [108] H. Dember. Über eine photoelektronische Kraft in Kupferoxydul-Kristallen. *Physikalische Zeitschrift*, 32:554, 1931.
  - [109] T. Dekorsy, T. Pfeifer, W. Kütt, and H. Kurz. Subpicosecond carrier transport in GaAs surface-space-charge fields. *Physical Review B*, 47(7):3842–3849, February 1993.
  - [110] T. Dekorsy, H. Auer, H. J. Bakker, H. G. Roskos, and H. Kurz. THz electromagnetic emission by coherent infrared-active phonons. *Physical Review B*, 53(7):4005–4014, February 1996.
  - [111] H. Ibach and H. Lüth. *Solid-state physics: An introduction to principles of materials science*. Springer, 2009.
  - [112] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik Einführung in die Grundlagen*. Springer, 2009.
  - [113] <https://de.wikipedia.org/wiki/P-n-%C3%9Cbergang#/media/File:Pn-junction-equilibrium-graph.svg> von <https://de.wikipedia.org/wiki/P-n-%C3%9Cbergang>. Letzter Zugriff: 04.12.2017.
  - [114] G. Conibeer. Third-generation photovoltaics. *Materials Today*, 10(11):42–50, November 2007.
  - [115] E. Dupont, P. B. Corkum, H. C. Liu, M. Buchanan, and Z. R. Wasilewski. Phase-controlled currents in semiconductors. *Physical Review Letters*, 74(18):3596–3599, May 1995.
  - [116] R. Atanasov, A. Haché, J. L. P. Hughes, H. M. van Driel, and J. E. Sipe. Coherent control of photocurrent generation in bulk semiconductors. *Physical Review Letters*, 76(10):1703–1706, March 1996.
  - [117] A. Haché, Y. Kostoulas, R. Atanasov, J. L. P. Hughes, J. E. Sipe, and H. M. van Driel.

- Observation of coherently controlled photocurrent in unbiased, bulk GaAs. *Physical Review Letters*, 78(2):306–309, January 1997.
- [118] D. Côté, J. M. Fraser, M. DeCamp, P. H. Bucksbaum, and H. M. van Driel. THz emission from coherently controlled photocurrents in GaAs. *Applied Physics Letters*, 75(25):3959–3961, December 1999.
  - [119] L. Costa, M. Betz, M. Spasenović, A. D. Bristow, and H. M. van Driel. All-optical injection of ballistic electrical currents in unbiased silicon. *Nature Physics*, 3(9):632–635, September 2007.
  - [120] R. Grousson, M. Henry, S. Mallick, and S. L. Xu. Measurement of bulk photovoltaic and photorefractive characteristics of iron doped LiNbO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, 54(6):3012–3016, June 1983.
  - [121] W. Kraut and R. von Baltz. Anomalous bulk photovoltaic effect in ferroelectrics: A quadratic response theory. *Physical Review B*, 19(3):1548–1554, February 1979.
  - [122] V. I. Belinicher and B. I. Sturman. The photogalvanic effect in media lacking a center of symmetry. *Soviet Physics Uspekhi*, 23(3):199–223, March 1980.
  - [123] W. T. H. Koch, R. Munser, W. Ruppel, and P. Würfel. Bulk photovoltaic effect in BaTiO<sub>3</sub>. *Solid State Communications*, 17(7):847–850, October 1975.
  - [124] W. T. H. Koch, R. Munser, W. Ruppel, and P. Würfel. Anomalous photovoltage in BaTiO<sub>3</sub>. *Ferroelectrics*, 13(1):305–307, January 1976.
  - [125] E. Krätzig and H. Kurz. Photo-induced currents and voltages in LiNbO<sub>3</sub>. *Ferroelectrics*, 13(1):295–296, January 1976.
  - [126] G. Dalba, Y. Soldo, F. Rocca, V. M. Fridkin, and Ph. Sainctavit. Giant Bulk Photovoltaic Effect under linearly polarized x-ray synchrotron radiation. *Physical Review Letters*, 74(6):988–991, February 1995.
  - [127] F. Luedtke, K. Buse, and B. Sturman. Hidden reservoir of photoactive electrons in LiNbO<sub>3</sub> crystals. *Physical Review Letters*, 109(2):026603, July 2012.
  - [128] R. von Baltz and W. Kraut. Theory of the bulk photovoltaic effect in pure crystals. *Physical Review B*, 23(10):5590–5596, 1981.
  - [129] F. Nastos and J. E. Sipe. Optical rectification and shift currents in GaAs and GaP response: Below and above the band gap. *Physical Review B*, 74(3):035201, July 2006.
  - [130] W. Ji, K. Yao, and Y. C. Liang. Evidence of bulk photovoltaic effect and large tensor coefficient in ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> thin films. *Physical Review B*, 84(9):094115, September 2011.
  - [131] S. M. Young, F. Zheng, and A. M. Rappe. First-principles calculation of the bulk photovoltaic effect in bismuth ferrite. *Physical Review Letters*, 109(23):236601, December 2012.

- 
- [132] C. Somma. *Coherent multidimensional off-resonant THz spectroscopy on semiconductors*. Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, 2017.
- [133] J. E. Sipe and A. I. Shkrebtii. Second-order optical response in semiconductors. *Physical Review B*, 61(8):5337–5352, February 2000.
- [134] A. M. Weiner. *Ultrafast Optics*. John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [135] M. Bass, P. A. Franken, J. F. Ward, and G. Weinreich. Optical rectification. *Physical Review Letters*, 9(11):446–448, December 1962.
- [136] K. Reimann. Table-top sources of ultrashort THz pulses. *Reports on Progress in Physics*, 70(10):1597, 2007.
- [137] W. Kuehn, K. Reimann, M. Woerner, and T. Elsaesser. Phase-resolved two-dimensional spectroscopy based on collinear n-wave mixing in the ultrafast time domain. *The Journal of Chemical Physics*, 130(16):164503, April 2009.
- [138] W. Kuehn, K. Reimann, M. Woerner, T. Elsaesser, and R. Hey. Two-dimensional terahertz correlation spectra of electronic excitations in semiconductor quantum wells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(18):5448–5455, May 2011.
- [139] M. Woerner, W. Kuehn, P. Bownan, K. Reimann, and T. Elsaesser. Ultrafast two-dimensional terahertz spectroscopy of elementary excitations in solids. *New Journal of Physics*, 15(2):025039, 2013.
- [140] S. M. Young, F. Zheng, and A. M. Rappe. First principles calculation of the bulk photovoltaic effect in Bismuth Ferrite. *Physical Review Letters*, 109(23):236601, December 2012.
- [141] M. Nakamura, S. Horiuchi, F. Kagawa, N. Ogawa, T. Kurumaji, Y. Tokura, and M. Kawasaki. Shift current photovoltaic effect in a ferroelectric charge-transfer complex. *Nature Communications*, 8(1):281, August 2017.
- [142] P. Král. Quantum kinetic theory of shift-current electron pumping in semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(22):4851, 2000.
- [143] K. T. Butler, J. M. Frost, and A. Walsh. Ferroelectric materials for solar energy conversion: photoferroics revisited. *Energy & Environmental Science*, 8(3):838–848, March 2015.
- [144] C. Zener. A theory of the electrical breakdown of solid dielectrics. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 145(855):523–529, July 1934.
- [145] A. D. Carlo, P. Vogl, and W. Pötz. Theory of Zener tunneling and Wannier-Stark states in semiconductors. *Physical Review B*, 50(12):8358–8377, September 1994.
- [146] W. Kuehn, P. Gaal, K. Reimann, M. Woerner, T. Elsaesser, and R. Hey. Terahertz-

- induced interband tunneling of electrons in GaAs. *Physical Review B*, 82(7):075204, August 2010.
- [147] A. Cavalleri, C. W. Siders, F. L. H. Brown, D. M. Leitner, C. Tóth, J. A. Squier, C. P. J. Barty, K. R. Wilson, K. Sokolowski-Tinten, M. Horn von Hoegen, D. von der Linde, and M. Kammler. Anharmonic lattice dynamics in germanium measured with ultrafast x-ray diffraction. *Physical Review Letters*, 85(3):586–589, July 2000.
- [148] C. v. Korff Schmising. *Femtosecond X-ray scattering in condensed matter*. PhD thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, 2008.
- [149] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Theory for displacive excitation of coherent phonons. *Physical Review B*, 45(2):768–778, January 1992.
- [150] T. K. Cheng, S. D. Brorson, A. S. Kazeroonian, J. S. Moodera, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and E. P. Ippen. Impulsive excitation of coherent phonons observed in reflection in bismuth and antimony. *Applied Physics Letters*, 57(10):1004–1006, 1990.
- [151] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai, and M. Hangyo. Optical control of coherent optical phonons in bismuth films. *Applied Physics Letters*, 69(17):2474–2476, October 1996.
- [152] K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, J. Blums, A. Cavalleri, C. Dietrich, A. Tarasevitch, I. Uschmann, E. Förster, M. Kammler, M. Horn-von-Hoegen, and D. von der Linde. Femtosecond x-ray measurement of coherent lattice vibrations near the Lindemann stability limit. *Nature*, 422(6929):287–289, 2003.
- [153] E. S. Zijlstra, L. L. Tatarinova, and M. E. Garcia. Laser-induced phonon-phonon interactions in bismuth. *Physical Review B*, 74(22):220301, 2006.
- [154] P. Beaud, S. L. Johnson, A. Streun, R. Abela, D. Abramsohn, D. Grolimund, F. Krasniqi, T. Schmidt, V. Schlott, and G. Ingold. Spatiotemporal stability of a femtosecond hard x-ray undulator source studied by control of coherent optical phonons. *Physical Review Letters*, 99(17):174801, October 2007.
- [155] S. L. Johnson, P. Beaud, C. J. Milne, F. S. Krasniqi, E. S. Zijlstra, M. E. Garcia, M. Kaiser, D. Grolimund, R. Abela, and G. Ingold. Nanoscale depth-resolved coherent femtosecond motion in laser-excited bismuth. *Physical Review Letters*, 100(15):155501, April 2008.
- [156] S. L. Johnson, P. Beaud, E. Vorobeve, C. J. Milne, É. D. Murray, S. Fahy, and G. Ingold. Non-equilibrium phonon dynamics studied by grazing-incidence femtosecond x-ray crystallography. *Acta Crystallographica Section A*, 66(2):157–167, Mar 2010.
- [157] S. L. Johnson, P. Beaud, E. Möhr-Vorobeve, A. Caviezel, G. Ingold, and C. J. Milne. Direct observation of non-fully-symmetric coherent optical phonons by femtosecond x-ray diffraction. *Physical Review B*, 87(5):054301, February 2013.
- [158] D. N. Talwar and M. Vandevyver. Pressure-dependent phonon properties of III-V

- compound semiconductors. *Physical Review B*, 41(17):12129–12139, June 1990. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.12129>.
- [159] Gerd Czycholl. *Theoretische Festkörperphysik Band 1, Grundlagen: Phononen und Elektronen in Kristallen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
- [160] W. Massa. *Kristallstrukturbestimmung*. Springer Spektrum, 2015, 8 edition, 2015.
- [161] A. L. Kholkin, N. A. Pertsev, and A. V. Goltsev. *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*. Springer US, 2008.
- [162] M. Jazbinšek and M. Zgonik. Material tensor parameters of  $\text{LiNbO}_3$  relevant for electro- and elasto-optics. *Applied Physics B*, 74(4-5):407–414, April 2002.
- [163] R. T. Smith and F. S. Welsh. Temperature dependence of the elastic, piezoelectric, and dielectric constants of lithium tantalate and lithium niobate. *Journal of Applied Physics*, 42(6):2219–2230, May 1971.
- [164] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, New York, 3 edition, 1998.
- [165] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3, Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 5 edition, 2016.
- [166] B. E. Warren. *X-ray Diffraction*. Dover Publications, New York, 1990.
- [167] D. Cromer and J. Mann. X-ray scattering factors computed from numerical Hartree-Fock wave functions. *Acta Crystallographica Section A*, 24(2):321–324, 1968.
- [168] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis. X-ray interactions: Photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at  $E = 50\text{--}30,000$  eV,  $Z = 1\text{--}92$ ; [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/atten2.html](http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html). *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54(2):181–342, July 1993.
- [169] L. Palatinus and S. Smaalen. The generalized F constraint in the maximum-entropy method - a study on simulated data. *Acta Crystallographica Section A*, 58(6):559–567, 2002.
- [170] M. Sakata and M. Sato. Accurate structure analysis by the maximum-entropy method. *Acta Crystallographica Section A*, 46(4):263–270, 1990.
- [171] S. Smaalen, L. Palatinus, and M. Schneider. The maximum-entropy method in superspace. *Acta Crystallographica Section A*, 59(5):459–469, 2003.
- [172] P. Debye. Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung. *Annalen der Physik*, 348(1):49–92, January 1913.
- [173] I. Waller. Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen. *Zeitschrift für Physik*, 17(1):398–408, December 1923.

- [174] G. Borrmann. Die Absorption von Röntgenstrahlen im Fall der Interferenz. *Zeitschrift für Physik*, 127(4):297–323, August 1950.
- [175] H. N. Campbell. X-ray absorption in a crystal set at the Bragg angle. *Journal of Applied Physics*, 22(9):1139–1142, September 1951.
- [176] G. Borrmann and G. Hildebrandt. Röntgen Wellenfelder in großen Kalkspatkristallen und die Wirkung einer Deformation. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 11(7):585–587, 1956.
- [177] A. Hauer and S. J. Burns. Observation of an x-ray shuttering mechanism utilizing acoustic interruption of the Borrmann effect. *Applied Physics Letters*, 27(10):524–526, November 1975.
- [178] C. G. Darwin M.A. XXXIV. The theory of x-ray reflexion. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 27(158):315–333, February 1914.
- [179] C. G. Darwin M.A. LXXVIII. The theory of x-ray reflexion. part II. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 27(160):675–690, April 1914.
- [180] C. G. Darwin. XCII. The reflexion of x-rays from imperfect crystals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 43(257):800–829, May 1922.
- [181] J. E. White. X-ray diffraction by elastically deformed crystals. *Journal of Applied Physics*, 21(9):855–859, September 1950.
- [182] D. Schick, A. Bojahr, M. Herzog, C. v. Korff Schmising, R. Shayduk, W. Leitenberger, P. Gaal, and M. Bargheer. Normalization schemes for ultrafast x-ray diffraction using a table-top laser-driven plasma source. *Review of Scientific Instruments*, 83(2):025104, February 2012.
- [183] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc. Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses. *Physical Review B*, 34(6):4129–4138, September 1986.
- [184] C. Rose-Petruck, R. Jimenez, T. Guo, A. Cavalleri, C. W. Siders, F. Rksi, J. A. Squier, B. C. Walker, K. R. Wilson, and C. P. J. Barty. Picosecond-milliångström lattice dynamics measured by ultrafast x-ray diffraction. *Nature*, 398(6725):310–312, 1999.
- [185] H. Winick. The linac coherent light source (LCLS): a fourth-generation light source using the SLAC linac. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 75:1–8, December 1995.
- [186] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322(6):132–148, 1905.
- [187] W. C. Röntgen. On a new kind of rays. *Science*, 3(59):227–231, February 1896.

- 
- [188] A. Egbert, B. Mader, B. Tkachenko, C. Fallnich, B. N. Chichkov, H. Stiel, and P. V. Nickles. High-repetition rate femtosecond laser-driven hard-x-ray source. *Applied Physics Letters*, 81(13):2328–2330, September 2002.
- [189] U. Hinze, A. Egbert, B. Chichkov, and K. Eidmann. Generation of picosecond hard-x-ray pulses in a femtosecond-laser-driven x-ray diode. *Optics Letters*, 29(17):2079–2081, September 2004.
- [190] J. D. Kmetec, C. L. Gordon, J. J. Macklin, B. E. Lemoff, G. S. Brown, and S. E. Harris. MeV x-ray generation with a femtosecond laser. *Physical Review Letters*, 68(10):1527–1530, March 1992.
- [191] D. H. Bilderback, P. Elleaume, and E. Weckert. Review of third and next generation synchrotron light sources. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 38(9):S773, 2005.
- [192] J. M. J. Madey. Stimulated emission of Bremsstrahlung in a periodic magnetic field. *Journal of Applied Physics*, 42(5):1906–1913, April 1971.
- [193] A. A. Zholents and M. S. Zolotarev. Femtosecond x-ray pulses of synchrotron radiation. *Physical Review Letters*, 76(6):912–915, February 1996.
- [194] R. W. Schoenlein, S. Chattopadhyay, H. H. W. Chong, T. E. Glover, P. A. Heimann, C. V. Shank, A. A. Zholents, and M. S. Zolotarev. Generation of femtosecond pulses of synchrotron radiation. *Science*, 287(5461):2237–2240, March 2000.
- [195] K. Holldack, T. Kachel, S. Khan, R. Mitzner, and T. Quast. Characterization of laser-electron interaction at the BESSY II femtoslicing source. *Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams*, 8(4):040704, April 2005.
- [196] K. Holldack, S. Khan, R. Mitzner, and T. Quast. Femtosecond terahertz radiation from femtoslicing at BESSY. *Physical Review Letters*, 96(5):054801, February 2006.
- [197] R. W. Schoenlein, S. Chattopadhyay, H. H. W. Chong, T. E. Glover, P. A. Heimann, W. P. Leemans, C. V. Shank, A. Zholents, and M. Zolotarev. Generation of femtosecond x-ray pulses via laser-electron beam interaction. *Applied Physics B*, 71(1):1–10, July 2000.
- [198] S. Khan, K. Holldack, T. Kachel, R. Mitzner, and T. Quast. Femtosecond undulator radiation from sliced electron bunches. *Physical Review Letters*, 97(7):074801, August 2006.
- [199] P. H. Bucksbaum and R. Merlin. The phonon Bragg switch: A proposal to generate sub-picosecond x-ray pulses. *Solid State Communications*, 111(10):535–539, September 1999.
- [200] J. M. H. Sheppard, P. Sondhauss, R. Merlin, P. Bucksbaum, R. W. Lee, and J. S. Wark. Simulations of the phonon Bragg switch in GaAs. *Solid State Communications*, 136(3):181–185, October 2005.

- [201] M. Herzog, W. Leitenberger, R. Shayduk, R. M. van der Veen, C. J. Milne, S. L. Johnson, I. Vrejoiu, M. Alexe, D. Hesse, and M. Bargheer. Ultrafast manipulation of hard x-rays by efficient Bragg switches. *Applied Physics Letters*, 96(16):161906, April 2010.
- [202] H. A. Navirian, M. Herzog, J. Goldshteyn, W. Leitenberger, I. Vrejoiu, D. Khakhulin, M. Wulff, R. Shayduk, P. Gaal, and M. Bargheer. Shortening x-ray pulses for pump-probe experiments at synchrotrons. *Journal of Applied Physics*, 109(12):126104, June 2011.
- [203] P. Gaal, D. Schick, M. Herzog, A. Bojahr, R. Shayduk, J. Goldshteyn, H. A. Navirian, W. Leitenberger, I. Vrejoiu, D. Khakhulin, M. Wulff, and M. Bargheer. Time-domain sampling of x-ray pulses using an ultrafast sample response. *Applied Physics Letters*, 101(24):243106, December 2012.
- [204] P. Gaal, D. Schick, M. Herzog, A. Bojahr, R. Shayduk, J. Goldshteyn, W. Leitenberger, I. Vrejoiu, D. Khakhulin, M. Wulff, and M. Bargheer. Ultrafast switching of hard x-rays. *Journal of Synchrotron Radiation*, 21(2):380–385, March 2014.
- [205] M. Sander, A. Koc, C. T. Kwamen, H. Michaels, A. v. Reppert, J. Pudell, F. Zamponi, M. Bargheer, J. Sellmann, J. Schwarzkopf, and P. Gaal. Characterization of an ultrafast Bragg-Switch for shortening hard x-ray pulses. *Journal of Applied Physics*, 120(19):193101, November 2016.
- [206] M. F. DeCamp, D. A. Reis, P. H. Bucksbaum, B. Adams, J. M. Caraher, R. Clarke, C. W. S. Conover, E. M. Dufresne, R. Merlin, V. Stoica, and J. K. Wahlstrand. Coherent control of pulsed x-ray beams. *Nature*, 413(6858):825–828, October 2001.
- [207] A. Lübecke, I. Uschmann, A. Morak, H. Schwörer, E. Förster, and R. Sauerbrey. Optical switching of fs laser produced  $K_\alpha$ -radiation using the Borrmann effect. *Applied Physics B*, 80(7):801–808, June 2005.
- [208] Für aktuelle Informationen European XFEL, siehe: <http://www.xfel.eu/>. Letzter Zugriff: 15.02.2018.
- [209] Für aktuelle Informationen European XFEL, Instrument FXE für Femtosekunden Röntgenexperimente (Femtosecond X-ray experiments: time-resolved investigations of the dynamics of solids, liquids, gases) siehe: [https://www.xfel.eu/facility/instruments/fxe/index\\_eng.html](https://www.xfel.eu/facility/instruments/fxe/index_eng.html). Letzter Zugriff: 18.02.2018.
- [210] European XFEL, FXE Instrument Parameters for Early User Operation, siehe: [https://www.xfel.eu/sites/sites\\_custom/site\\_xfel/content/e35165/e46561/e46879/e59227/e59229/xfel\\_file59230/fxe-poster2017-01-16\\_eng.pdf](https://www.xfel.eu/sites/sites_custom/site_xfel/content/e35165/e46561/e46879/e59227/e59229/xfel_file59230/fxe-poster2017-01-16_eng.pdf). Letzte Änderung: 16.01.2017, Letzter Zugriff: 15.02.2018.
- [211] C. Bressler. Conceptual design report: Scientific instrument FXE. Technical Report PHPPUBDB-16929, XFEL.EU TR-2011-005, European XFEL, 2011.
- [212] C. Bressler, W. Gawelda, and A. Galler. Technical design report: Scientific instrument FXE. Technical Report PHPPUBDB-24509, XFEL.EU TR-2012-008, European XFEL, 2012.



- 
- [213] Linac Coherent Light Source SLAC, x-ray pump probe instrument (XPP), siehe: <https://lcls.slac.stanford.edu/instruments/xpp/specifications>. Letzter Zugriff: 06.12.2017.
  - [214] Linac Coherent Light Source SLAC, Machine Status, siehe: <https://lcls.slac.stanford.edu/machine-status>. Letzter Zugriff: 06.12.2017.
  - [215] M. Chollet, R. Alonso-Mori, M. Cammarata, D. Damiani, J. Defever, J. T. Delor, Y. Feng, J. M. Glowia, J. B. Langton, S. Nelson, K. Ramsey, A. Robert, M. Sikorski, S. Song, D. Stefanescu, V. Srinivasan, D. Zhu, H. T. Lemke, and D. M. Fritz. The x-ray pump-probe instrument at the Linac Coherent Light Source. *Journal of Synchrotron Radiation*, 22(3):503–507, May 2015.
  - [216] W. E. White, A. Robert, and M. Dunne. The Linac Coherent Light Source. *Journal of Synchrotron Radiation*, 22(3):472–476, May 2015.
  - [217] C. Bostedt, J. D. Bozek, P. H. Bucksbaum, R. N. Coffee, J. B. Hastings, Z. Huang, R. W. Lee, S. Schorb, J. N. Corlett, P. Denes, P. Emma, R. W. Falcone, R. W. Schoenlein, G. Doumy, E. P. Kanter, B. Kraessig, S. Southworth, L. Young, L. Fang, M. Hoener, N. Berrah, C. Roedig, and L. F. DiMauro. Ultrafast and ultraintense x-ray sciences: First results from the Linac Coherent Light Source free-electron laser. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 46(16):164003, 2013.
  - [218] FEMTO slicing facility an der Swiss Light Source, siehe: <https://www.psi.ch/femto/femto-source>. Letzter Zugriff: 09.07.2017.
  - [219] Für aktuelle Informationen Swiss Light Source, SLS, siehe: <https://www.psi.ch/sls/microxas/femto>. Letzter Zugriff: 05.07.2017.
  - [220] B. W. J. McNeil and N. R. Thompson. X-ray free-electron lasers. *Nature Photonics*, 4(12):814–821, December 2010.
  - [221] P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. Bucksbaum, R. Coffee, F.-J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, A. Fisher, J. Frisch, S. Gilevich, J. Hastings, G. Hays, Ph Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, M. Messerschmidt, A. Miahnahri, S. Moeller, H.-D. Nuhn, G. Pile, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Schultz, T. Smith, P. Stefan, H. Tompkins, J. Turner, J. Welch, W. White, J. Wu, G. Yocky, and J. Galayda. First lasing and operation of an ångstrom-wavelength free-electron laser. *Nature Photonics*, 4(9):641–647, September 2010.
  - [222] Z. Huang and K.-J. Kim. Review of x-ray free-electron laser theory. *Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams*, 10(3):034801, March 2007.
  - [223] M. Altarelli. The European x-ray free-electron laser facility in Hamburg. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269(24):2845–2849, December 2011.
  - [224] S. Lee, W. Roseker, C. Gutt, Z. Huang, Y. Ding, G. Grübel, and A. Robert. High wavevector temporal speckle correlations at the Linac Coherent Light Source. *Optics Express*, 20(9):9790–9800, 2012.

- [225] J. Feldhaus, E. L. Saldin, J. R. Schneider, E. A. Schneidmiller, and M. V. Yurkov. Possible application of x-ray optical elements for reducing the spectral bandwidth of an x-ray SASE FEL. *Optics Communications*, 140(4):341–352, August 1997.
- [226] G. Geloni, V. Kocharyan, and E. Saldin. A novel self-seeding scheme for hard x-ray FELs. *Journal of Modern Optics*, 58(16):1391–1403, September 2011.
- [227] J. Amann, W. Berg, V. Blank, F.-J. Decker, Y. Ding, P. Emma, Y. Feng, J. Frisch, D. Fritz, J. Hastings, Z. Huang, J. Krzywinski, R. Lindberg, H. Loos, A. Lutman, H.-D. Nuhn, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Shu, Yu Shvyd’ko, S. Spampinati, S. Stoupin, S. Terentyev, E. Trakhtenberg, D. Walz, J. Welch, J. Wu, A. Zholents, and D. Zhu. Demonstration of self-seeding in a hard-x-ray free-electron laser. *Nature Photonics*, 6(10):693–698, 2012.
- [228] A. L. Cavalieri, D. M. Fritz, S. H. Lee, P. H. Bucksbaum, D. A. Reis, J. Rudati, D. M. Mills, P. H. Fuoss, G. B. Stephenson, C. C. Kao, D. P. Siddons, D. P. Lowney, A. G. MacPhee, D. Weinstein, R. W. Falcone, R. Pahl, J. Als-Nielsen, C. Blome, S. Düsterer, R. Ischebeck, H. Schlarb, H. Schulte-Schrepping, Th. Tschentscher, J. Schneider, O. Hignette, F. Sette, K. Sokolowski-Tinten, H. N. Chapman, R. W. Lee, T. N. Hansen, O. Synnergren, J. Larsson, S. Techert, J. Sheppard, J. S. Wark, M. Bergh, C. Caleman, G. Hultdt, D. van der Spoel, N. Timneanu, J. Hajdu, R. A. Akre, E. Bong, P. Emma, P. Krejcik, J. Arthur, S. Brennan, K. J. Gaffney, A. M. Lindenberg, K. Luening, and J. B. Hastings. Clocking femtosecond x-rays. *Physical Review Letters*, 94(11):114801, March 2005.
- [229] M. R. Bionta, H. T. Lemke, J. P. Cryan, J. M. Glownia, C. Bostedt, M. Cammarata, J.-C. Castagna, Y. Ding, D. M. Fritz, A. R. Fry, J. Krzywinski, M. Messerschmidt, S. Schorb, M. L. Swiggers, and R. N. Coffee. Spectral encoding of x-ray/optical relative delay. *Optics Express*, 19(22):21855–21865, October 2011.
- [230] M. Harmand, R. Coffee, M. R. Bionta, M. Chollet, D. French, D. Zhu, D. M. Fritz, H. T. Lemke, N. Medvedev, B. Ziaja, S. Toleikis, and M. Cammarata. Achieving few-femtosecond time-sorting at hard x-ray free-electron lasers. *Nature Photonics*, 7(3):215–218, March 2013.
- [231] S. Schulz, I. Grguraš, C. Behrens, H. Bromberger, J. T. Costello, M. K. Czwalinna, M. Felber, M. C. Hoffmann, M. Ilchen, H. Y. Liu, T. Mazza, M. Meyer, S. Pfeiffer, P. Prędk, S. Schefer, C. Schmidt, U. Wegner, H. Schlarb, and A. L. Cavalieri. Femtosecond all-optical synchronization of an x-ray free-electron laser. *Nature Communications*, 6:5938, January 2015.
- [232] I. A. Vartanyants, A. Singer, A. P. Mancuso, O. M. Yefanov, A. Sakdinawat, Y. Liu, E. Bang, G. J. Williams, G. Cadenazzi, B. Abbey, H. Sinn, D. Attwood, K. A. Nugent, E. Weckert, T. Wang, D. Zhu, B. Wu, C. Graves, A. Scherz, J. J. Turner, W. F. Schlotter, M. Messerschmidt, J. Lüning, Y. Acremann, P. Heimann, D. C. Mancini, V. Joshi, J. Krzywinski, R. Soufli, M. Fernandez-Perea, S. Hau-Riege, A. G. Peele, Y. Feng, O. Krupin, S. Moeller, and W. Wurth. Coherence properties of individual femtosecond pulses of an x-ray free-electron laser. *Physical Review Letters*, 107(14):144801, September 2011.
- [233] E. Allaria, D. Castronovo, P. Cinquegrana, P. Craievich, M. Dal Forno, M. B. Danailov,

- G. D'Auria, A. Demidovich, G. De Ninno, S. Di Mitri, B. Diviacco, W. M. Fawley, M. Ferianis, E. Ferrari, L. Froehlich, G. Gaio, D. Gauthier, L. Giannessi, R. Ivanov, B. Mahieu, N. Mahne, I. Nikolov, F. Parmigiani, G. Penco, L. Raimondi, C. Scafuri, C. Serpico, P. Sigalotti, S. Spampinati, C. Spezzani, M. Svandrlik, C. Svetina, M. Trovo, M. Veronese, D. Zangrando, and M. Zangrando. Two-stage seeded soft-x-ray free-electron laser. *Nature Photonics*, 7(11):913–918, November 2013.
- [234] L. DiMauro, A. Doyuran, W. Graves, R. Heese, E. D. Johnson, S. Krinsky, H. Loos, J. B. Murphy, G. Rakowsky, J. Rose, T. Shafter, B. Sheehy, J. Skaritka, X. J. Wang, and L. H. Yu. First SASE and seeded FEL lasing of the NSLS DUV FEL at 266 and 400nm. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 507(1):15–18, July 2003.
- [235] D. Garzella, T. Hara, B. Carré, P. Saliières, T. Shintake, H. Kitamura, and M. E. Couprie. Using VUV high-order harmonics generated in gas as a seed for single pass FEL. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 528(1):502–505, August 2004.
- [236] G. Lambert, T. Hara, D. Garzella, T. Tanikawa, M. Labat, B. Carre, H. Kitamura, T. Shintake, M. Bougeard, S. Inoue, Y. Tanaka, P. Salieres, H. Merdji, O. Chubar, O. Gobert, K. Tahara, and M.-E. Couprie. Injection of harmonics generated in gas in a free-electron laser providing intense and coherent extreme-ultraviolet light. *Nature Physics*, 4(4):296–300, April 2008.
- [237] P. B. Corkum. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Physical Review Letters*, 71:1994–1997, Sep 1993.
- [238] M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, A. L'Huillier, and P. B. Corkum. Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields. *Physical Review A*, 49(3):2117–2132, March 1994.
- [239] E. Seres, J. Seres, F. Krausz, and C. Spielmann. Generation of coherent soft-x-ray radiation extending far beyond the Titanium L edge. *Physical Review Letters*, 92(16):163002, April 2004.
- [240] T. Popmintchev, M.-C. Chen, D. Popmintchev, P. Arpin, S. Brown, S. Ališauskas, G. Andriukaitis, T. Balčiunas, O. D. Mücke, A. Pugzlys, A. Baltuška, B. Shim, S. E. Schrauth, A. Gaeta, C. Hernández-García, L. Plaja, A. Becker, A. Jaron-Becker, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn. Bright coherent ultrahigh harmonics in the keV x-ray regime from mid-infrared femtosecond lasers. *Science*, 336(6086):1287–1291, June 2012.
- [241] D. Strickland and G. Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, 56(3):219–221, December 1985.
- [242] C. E. Cook. Pulse compression-key to more efficient radar transmission. *Proceedings of the IRE*, 48(3):310–316, March 1960.
- [243] M. D. Perry and G. Mourou. Terawatt to Petawatt subpicosecond lasers. *Science*, 264(5161):917–924, May 1994.

- [244] *Spectra-Physics Tsunami Mode-locked Ti:sapphire Laser User's Manual*.
- [245] S. Backus, C. G. Durfee, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn. High power ultrafast lasers. *Review of Scientific Instruments*, 69(3):1207–1223, March 1998.
- [246] V. Yanovsky, V. Chvykov, G. Kalinchenko, P. Rousseau, T. Planchon, T. Matsuoka, A. Maksimchuk, J. Nees, G. Cheriaux, G. Mourou, and K. Krushelnick. Ultra-high intensity 300 TW laser at 0.1 Hz repetition rate. *Optics Express*, 16(3):2109–2114, February 2008.
- [247] M. Nantel, J. Itatani, An-Chun Tien, J. Faure, D. Kaplan, M. Bauvier, T. Buma, P. Van Rompay, J. Nee, P. P. Pronko, D. Umstadter, and G. A. Mourou. Temporal contrast in Ti:sapphire lasers, characterization and control. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 4(2):449–458, March 1998.
- [248] J. Liu, K. Okamura, Y. Kida, and T. Kobayashi. Temporal contrast enhancement of femtosecond pulses by a self-diffraction process in a bulk Kerr medium. *Optics Express*, 18(21):22245–22254, October 2010.
- [249] J. Itatani, J. Faure, M. Nantel, G. Mourou, and S. Watanabe. Suppression of the amplified spontaneous emission in chirped-pulse-amplification lasers by clean high-energy seed-pulse injection. *Optics Communications*, 148(1):70–74, March 1998.
- [250] M. K. Grimes, A. R. Rundquist, Y.-S. Lee, and M. C. Downer. Experimental identification of vacuum heating at femtosecond-laser-irradiated metal surfaces. *Physical Review Letters*, 82(20):4010–4013, May 1999.
- [251] M. P. Kalashnikov, E. Risse, H. Schönmagel, and W. Sandner. Double chirped-pulse-amplification laser: a way to clean pulses temporally. *Optics Letters*, 30(8):923–925, April 2005.
- [252] J. Weisshaupt, V. Juvé, M. Holtz, S. Ku, M. Woerner, T. Elsaesser, S. Ališauskas, A. Pugžlys, and A. Baltuška. High-brightness table-top hard x-ray source driven by sub-100-femtosecond mid-infrared pulses. *Nature Photonics*, 8(12):927–930, 2014.
- [253] S. V. Yalunin, M. Gulde, and C. Ropers. Strong-field photoemission from surfaces: Theoretical approaches. *Physical Review B*, 84(19):195426, November 2011.
- [254] J. Weisshaupt, V. Juvé, M. Holtz, M. Woerner, and T. Elsaesser. Theoretical analysis of hard x-ray generation by nonperturbative interaction of ultrashort light pulses with a metal. *Structural Dynamics*, 2(2):024102, March 2015.
- [255] F. Brunel. Not-so-resonant, resonant absorption. *Physical Review Letters*, 59(1):52–55, July 1987.
- [256] T. Brabec and F. Krausz. Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics. *Reviews of Modern Physics*, 72(2):545–591, April 2000.
- [257] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer, and C. K. Rhodes. Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases. *Journal of the Optical Society of America B*, 4(4):595–601, 1987.

- 
- [258] M. Ferray, A. L’Huillier, X. F. Li, L. A. Lompre, G. Mainfray, and C. Manus. Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 21(3):L31–L35, 1988.
  - [259] N. H. Burnett, H. A. Baldis, M. C. Richardson, and G. D. Enright. Harmonic generation in CO<sub>2</sub> laser target interaction. *Appl. Phys. Lett.*, 31(3):172–174, 1977.
  - [260] P. Salières, A. L’Huillier, and M. Lewenstein. Coherence control of high-order harmonics. *Physical Review Letters*, 74(19):3776–3779, May 1995.
  - [261] G. Andriukaitis, T. Balčiūnas, S. Ališauskas, A. Pugžlys, A. Baltuška, T. Popmintchev, M.-C. Chen, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn. 90 GW peak power few-cycle mid-infrared pulses from an optical parametric amplifier. *Optics Letters*, 36(15):2755–2757, August 2011.
  - [262] D. Berenyi, G. Hock, S. Ricz, B. Schlenk, and A. Valek.  $K_\alpha / K_\beta$  x-ray intensity ratios and  $K$ -shell ionisation cross sections for bombardment by electrons of 300-600 keV. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 11(4):709, 1978.
  - [263] X. Llovet, C. Merlet, and F. Salvat. Measurements of  $K$ -shell ionization cross sections of Cr, Ni and Cu by impact of 6.5-40 keV electrons. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 33(18):3761, 2000.
  - [264] Joy, David C. An introduction to Monte Carlo simulations. *Scanning Microscopy*, 5(2):329–337, 1991.
  - [265] J. H. Hubbell and S. M. Seltzer. Tables of x-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients 1 keV to 20 MeV for elements  $Z=1$  to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest. Technical report, National Inst. of Standards and Technology-PL, Gaithersburg, MD (United States). Ionizing Radiation Div., 1995.
  - [266] A. Thompson, D. Attwood, E. Gullikson, M. Howells, J. Kortright, A. Robinson, J. Underwood, K. Kim, J. Kirz, I. Lindau, P. Pianetta, H. Winick, G. Williams, and J. Scofield. *X-ray data booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, (2009).
  - [267] L. Meitner. Über die  $\beta$ -Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der  $\gamma$ -Strahlung. *Zeitschrift für Physik*, 11(1):35–54, December 1922.
  - [268] N. Zhavoronkov, Y. Gritsai, M. Bargheer, M. Woerner, T. Elsaesser, F. Zamponi, I. Uschmann, and E. Förster. Microfocus Cu  $K_\alpha$  source for femtosecond x-ray science. *Optics Letters*, 30(13):1737, July 2005.
  - [269] J. Ayers and J. Ladell. Spectral widths of the Cu  $K_\alpha$  lines. *Physical Review A*, 37(7):2404–2407, April 1988.
  - [270] M. Deutsch, G. Hölzer, J. Härtwig, J. Wolf, M. Fritsch, and E. Förster.  $K_\alpha$  and  $K_\beta$  x-ray emission spectra of copper. *Physical Review A*, 51(1):283–296, January 1995.
  - [271] W. Heisenberg. Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. *Zeitschrift für Physik*, 43(3-4):172–198, March 1927.

- [272] L. von Grafenstein, M. Bock, D. Ueberschaer, K. Zawilski, P. Schunemann, U. Griebner, and T. Elsaesser. 5  $\mu\text{m}$  few-cycle pulses with multi-gigawatt peak power at a 1 kHz repetition rate. *Optics Letters*, 42(19):3796–3799, October 2017.
- [273] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, R. Bruch, H. Legall, H. Stiel, M. Woerner, and T. Elsaesser. Comparison of focusing optics for femtosecond x-ray diffraction. *Applied Physics B*, 80(6):715–719, May 2005.
- [274] U. Shymanovich, M. Nicoul, K. Sokolowski-Tinten, A. Tarasevitch, C. Michaelsen, and D. von der Linde. Characterization and comparison of x-ray focusing optics for ultrafast x-ray diffraction experiments. *Applied Physics B*, 92(4):493, September 2008.
- [275] P. Kirkpatrick and A. V. Baez. Formation of optical images by x-rays. *JOSA*, 38(9):766–774, September 1948.
- [276] M. Schuster and H. Gobel. Parallel-beam coupling into channel-cut monochromators using curved graded multilayers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28(4A):A270, 1995.
- [277] P. Macchi, H.B. Bürgi, A. S. Chimpri, J. Hauser, and Zoltán Gál. Low-energy contamination of Mo microsource x-ray radiation: Analysis and solution of the problem. *Journal of Applied Crystallography*, 44(4):763–771, August 2011.
- [278] Dectris Pilatus 1M Hybrid Pixel Technology: User Manual-PILATUS2 V1.4 <https://www.dectris.com/support/manuals-docs/pilatus/pilatus-2006-2013>. Letzter Zugriff: 04.12.2017.
- [279] Dectris Pilatus 1M Hybrid Pixel Technology: Technical Specification PILATUS 1M V1.7 <https://www.dectris.com/support/manuals-docs/pilatus/pilatus-2006-2013>. Letzter Zugriff: 04.12.2017.
- [280] PILATUS3 S and X Brochure: BR PILATUS3 SuX Serie Apr2016 <https://www.dectris.com/support/manuals-docs/pilatus3-x-for-synchrotron/pilatus3-x-1m>. Letzter Zugriff: 04.12.2017.
- [281] Amptek Diode Detektors: Technical Resources & Manuals <http://amptek.com/technical-resources/>. Letzter Zugriff: 06.09.2017.
- [282] Amptek diode detektors: XR-100T-CdTe X-Ray & Gamma Ray Detector <http://amptek.com/products/xr-100t-cdte-x-ray-and-gamma-ray-detector/>. Letzter Zugriff: 04.09.2017.
- [283] Amptek diode detektors: X-ray and gamma ray detector high resolution CdTe Cadmium Telluride: XR-100T-CdTe <http://www.amptek.com/pdf/xr100cdte.pdf>. Letzter Zugriff: 04.09.2017.
- [284] Amptek Diode Detektors: PX5 Controller: high performance digital pulse processor, multichannel analyzer and high voltage power supplies [http://amptek.com/products/px5\\_digital\\_pulse\\_processor/](http://amptek.com/products/px5_digital_pulse_processor/). Letzter Zugriff: 04.09.2017.

- [285] Amptek Diode Detektors: Digital Pulse Processor, MCA and Power Supply <http://www.amptek.com/pdf/px5.pdf>. Letzter Zugriff: 04.09.2017.
- [286] Amptek Diode Detektors: Si-PIN vs CdTe Comparison <http://amptek.com/si-pin-vs-cdte-comparison/>. Letzter Zugriff: 04.09.2017.
- [287] T. Payer, I. Rajković, M. Ligges, D. von der Linde, M. Horn von Hoegen, and F.-J. Meyer zu Heringdorf. Ultrathin epitaxially grown bismuth (111) membranes. *Applied Physics Letters*, 93(9):093102, 2008.
- [288] P. Cucka and C. S. Barrett. The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi. *Acta Crystallographica*, 15(9):865–872, 1962.
- [289] C. S. Barrett, P. Cucka, and K. Haefner. The crystal structure of antimony at 4.2, 78 and 298° K. *Acta Crystallographica*, 16(6):451–453, Jun 1963.
- [290] G. Moriena, M. Hada, G. Sciaini, J. Matsuo, and R. J. Dwayne Miller. Femtosecond electron diffraction: Preparation and characterization of (110)-oriented bismuth films. *Journal of Applied Physics*, 111(4):043504, February 2012.
- [291] J. B. Woodhouse, A. L. A. Fields, and I. A. Bucklow. X-ray mass absorption coefficients for gold, lead and bismuth in the range 1-10 Å. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 7(3):483, 1974.
- [292] P. Cucka and C. S. Barrett. The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi. *Acta Crystallographica*, 15(9):865–872, 1962.
- [293] R. J. Glauber. The quantum theory of optical coherence. *Physical Review*, 130(6):2529–2539, June 1963.
- [294] Ingolf V. Hertel and Claus-Peter Schulz. *Atoms, Molecules and Optical Physics 2: Molecules and Photons - Spectroscopy and Collisions*. Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [295] Rodney Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Oxford University Press, Oxford, 1983.
- [296] E. Jakeman and E. R. Pike. The intensity-fluctuation distribution of Gaussian light. *Journal of Physics A: General Physics*, 1(1):128, 1968.
- [297] Rodney Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Oxford University Press, Oxford, 2000.
- [298] George A. Reider. *Photonik, Einführung in die Grundlagen*. Springer Lehrbuch Technik, 1997.
- [299] W. Kossel and H. Voges. Röntgeninterferenzen an der Einkristallantikathode. *Annalen der Physik*, 415(8):677–704, January 1935.
- [300] W. Kossel. Zur Systematik der Röntgenreflexe eines Raumgitters. *Annalen der Physik*, 417(6):512–526, January 1936. <https://doi.org/10.1002/andp.19364170603>.

- [301] W. Kossel and G. Möllenstedt. Elektroneninterferenzen im konvergenten Bündel. *Annalen der Physik*, 428(2):113–140, January 1939.
- [302] W. Kossel. Zur Struktur der im konvergenten Elektronenbündel auftretenden Interferenzbilder. *Annalen der Physik*, 432(1):17–38, January 1941.
- [303] T. Gog, D. Bahr, and G. Materlik. Kossel diffraction in perfect crystals: X-ray standing waves in reverse. *Physical Review B*, 51(10):6761–6764, 1995.
- [304] J. T. Hutton, G. T. Trammell, and J. P. Hannon. Determining the phase of the structure factor by Kossel cone analysis with the use of synchrotron radiation. *Physical Review B*, 31(2):743–751, January 1985.
- [305] V. V. Lider. X-ray divergent-beam (Kossel) technique: A review. *Crystallography Reports*, 56(2):169, March 2011.
- [306] B. Freyer. *Messungen transients Elektronendichteverteilungen durch Femtosekunden-Röntgenbeugung*. Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, 07 2013.
- [307] G. C. Cho, W. Kütt, and H. Kurz. Subpicosecond time-resolved coherent-phonon oscillations in GaAs. *Physical Review Letters*, 65(6):764–766, August 1990.
- [308] S. Höfer, T. Kämpfer, E. Förster, T. Stöhlker, and I. Uschmann. Communication: The formation of rarefaction waves in semiconductors after ultrashort excitation probed by grazing incidence ultrafast time-resolved x-ray diffraction. *Structural Dynamics*, 3(5):051101, September 2016.
- [309] J. H. Scofield. Exchange corrections of  $K$  x-ray emission rates. *Physical Review A*, 9(3):1041–1049, 1974.
- [310] M. R. Khan and M. Karimi.  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  ratios in energy-dispersive x-ray emission analysis. *X-Ray Spectrometry*, 9(1):32–35, January 1980.
- [311] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, Y. Gritsai, J. C. Woo, D. S. Kim, M. Woerner, and T. Elsaesser. Coherent atomic motions in a nanostructure studied by femtosecond x-ray diffraction. *Science*, 306(5702):1771–1773, December 2004.
- [312] B. B. Zhang, S. S. Sun, D. R. Sun, and Y. Tao. Note: A novel normalization scheme for laser-based plasma x-ray sources. *Review of Scientific Instruments*, 85(9):096110, September 2014.
- [313] Wei Lu. *Ultrafast time-resolved X-ray diffraction using an optimized laser-plasma based X-ray source*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 07 2013.
- [314] U. Fano. Ionization yield of radiations. II. The fluctuations of the number of ions. *Physical Review*, 72(1):26–29, July 1947.
- [315] M. V. Ciampolillo, A. Zaltron, M. Bazzan, N. Argiolas, and C. Sada. Quantification of



- iron (Fe) in lithium niobate by optical absorption. *Applied Spectroscopy*, 65(2):216–220, February 2011.
- [316] J. Eichler and H.J. Eichler. *Laser, Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*. Springer, 2010.
- [317] A. M. Mamedov, L. S. Hajiyeva, I. S. Ibragimova, and B. S. Aliyeva. Vacuum ultraviolet (VUV) reflectivity and electron states in  $\text{LiNbO}_3$ . *Physica B+C*, 128(1):61–68, January 1985.
- [318] Wolfgang Demtröder. *Laserspektroskopie 2, Experimentelle Techniken*. Springer Spektrum, 2013.
- [319] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich. Generation of Optical Harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4):118–119, 1961.
- [320] H. Liu, J. Yao, and A. Puri. Second and third harmonic generation in BBO by femto-second Ti: sapphire laser pulses. *Optics Communications*, 109(1):139–144, June 1994.
- [321] M. N. Polyanskiy. Refractive index database for glasses and (in-)organic materials <https://refractiveindex.info/>  
Database link: <https://refractiveindex.info/download/database/rii-database-2017-09-05.zip>. Letzter Zugriff: 06.12.2017.
- [322] O. Svelto. *Principles of Lasers*. Springer US, 5 edition, 2010.
- [323] R. L. Fork, O. E. Martinez, and J. P. Gordon. Negative dispersion using pairs of prisms. *Optics Letters*, 9(5):150–152, 1984.
- [324] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E. K. Graham, and A. Zalkin. Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate. *Journal of Applied Physics*, 62(5):1968–1983, September 1987.
- [325] K. Kato. Second-harmonic generation to 2048 Å in  $\beta\text{-Ba}_2\text{O}_4$ . *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 22(7):1013–1014, July 1986.
- [326] D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, H. Varel, M. Wähmer, and E. E. B Campbell. Laser processing of sapphire with picosecond and sub-picosecond pulses. *Applied Surface Science*, 120(1-2):65–80, 1997.
- [327] O. Uteza, B. Bussière, F. Canova, J. -P. Chambaret, P. Delaporte, T. Itina, and M. Sentis. Laser-induced damage threshold of sapphire in nanosecond, picosecond and femtosecond regimes. *Applied Surface Science*, 254(4):799–803, 2007.
- [328] A. Major, F. Yoshino, I. Nikolakakos, J. S. Aitchison, and P. W. E. Smith. Dispersion of the nonlinear refractive index in sapphire. *Optics Letters*, 29(6):602–604, 2004.
- [329] A. Dragonmir, J. G. McInerney, and D. N. Nikogosyan. Femtosecond measurements of two-photon absorption coefficients at  $\lambda = 264$  nm in glasses, crystals, and liquids. *Applied Optics*, 41(21):4365–4376, 2002.

- [330] I. H. Malitson. Refraction and dispersion of synthetic sapphire. *Journal of the Optical Society of America*, 52(12):1377–1379, 1962.
- [331] M. J. Weber and W. J. Weber. *Handbook of Optical Materials (Laser & Optical Science & Technology)*, volume 4 of *Laser & Optical Science & Technology*. CRC Press, 2002.
- [332] F. Shimizu. Frequency broadening in liquids by a short light pulse. *Physical Review Letters*, 19(19):1097–1100, 1967.
- [333] R. R. Alfano and S. L. Shapiro. Observation of self-phase modulation and small-scale filaments in crystals and glasses. *Physical Review Letters*, 24(11):592–594, 1970.
- [334] R. Y. Chiao, E. Garmire, and C. H. Townes. Self-trapping of optical beams. *Physical Review Letters*, 13(15):479–482, 1964.
- [335] Y. R. Shen. Self-focusing: Experimental. *Progress in Quantum Electronics*, 4:1–34, April 1975.
- [336] D. E. Zelmon, D. L. Small, and D. Jundt. Infrared corrected Sellmeier coefficients for congruently grown lithium niobate and 5 mol. % magnesium oxide-doped lithium niobate. *Journal of the Optical Society of America B*, 14(12):3319–3322, 1997.
- [337] W. von Sellmeier. Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen. *Annalen der Physik*, 219(6):272–282, January 1871.
- [338] O. Beyer. *Untersuchung lichtinduzierter Prozesse in Lithiumniobat-Kristallen mit Femtosekunden-Lichtpulsen*. Dissertation, Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 11 2005.
- [339] Dr. K. Brandenburg and Dr. H. Putz. Diamond 4 - crystal and molecular structure visualization (letzter zugriff 28. August 2018), 2014.
- [340] O. B. Wright. Ultrafast nonequilibrium stress generation in gold and silver. *Physical Review B*, 49(14):9985–9988, April 1994.
- [341] H. Park, X. Wang, S. Nie, R. Clinite, and J. Cao. Mechanism of coherent acoustic phonon generation under nonequilibrium conditions. *Physical Review B*, 72(10):100301, September 2005.
- [342] V. V. Zhdanova, V. P. Klyev, V. V. Lemanov, I. A. Smirnov, and V. V. Tikhonov. -. *Sov. Phys. Solid State*, 10:1360, 1968.
- [343] J. S. Browder and S. S. Ballard. Thermal expansion data for eight optical materials from 60 K to 300 K. *Applied Optics*, 16(12):3214, December 1977.
- [344] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford University Press, 1985.
- [345] I. Sh Akhmadullin, V. A. Golenishchev-Kutuzov, S. A. Migachev, and S. P. Mironov.

- Low-temperature electrical conductivity of congruent lithium niobate crystals. *Physics of the Solid State*, 40(7):1190–1192, July 1998.
- [346] J. P. Wolfe and M. R. Hauser. Acoustic wavefront imaging. *Annalen der Physik*, 507(2):99–126, January 1995.
- [347] N. Laman, M. Bieler, and H. M. van Driel. Ultrafast shift and injection currents observed in wurtzite semiconductors via emitted terahertz radiation. *Journal of Applied Physics*, 98(10):103507, November 2005.
- [348] K. Takahashi, N. Kida, and M. Tonouchi. Terahertz radiation by an ultrafast spontaneous polarization modulation of multiferroic BiFeO<sub>4</sub> thin films. *Physical Review Letters*, 96(11):117402, March 2006.
- [349] D. S. Rana, I. Kawayama, K. Mavani, K. Takahashi, H. Murakami, and M. Tonouchi. Understanding the nature of ultrafast polarization dynamics of ferroelectric memory in the multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Advanced Materials*, 21(28):2881–2885, July 2009.
- [350] F. Rotermund and V. Petrov. Generation of the fourth harmonic of a femtosecond Ti:sapphire laser. *Optics Letters*, 23(13):1040–1042, July 1998.
- [351] V. Petrov, F. Rotermund, F. Noack, J. Ringling, O. Kittelmann, and R. Komatsu. Frequency conversion of Ti:sapphire-based femtosecond laser systems to the 200-nm spectral region using nonlinear optical crystals. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 5(6):1532–1542, November 1999.
- [352] W. L. Nighan, T. Gong, L. Liou, and P. M. Fauchet. Self-diffraction: A new method for characterization of ultrashort laser pulses. *Optics Communications*, 69(3):339–344, 1989.
- [353] S. A. Stepanov, E. A. Kondrashkina, R. Köhler, D. V. Novikov, G. Materlik, and S. M. Durbin. Dynamical x-ray diffraction of multilayers and superlattices: Recursion matrix extension to grazing angles. *Physical Review B*, 57(8):4829–4841, February 1998.



## Danksagung

Die letzten vier Jahre meiner Promotion waren eine ganz besondere Zeit für mich. Sie waren extrem lehrreich, spannend und vor allem von vielen schönen Erinnerungen begleitet. Auf diesem Wege möchte ich mich bei allen Mitmenschen bedanken, die mich auf meinem Weg begleitet und unterstützt haben.

Daher möchte ich insbesondere meinem Doktorvater Prof. Thomas Elsässer für die einzigartige Möglichkeit danken, am Max-Born-Institut forschen zu dürfen und durch kompetente Ratschläge und Diskussionen diese anspruchsvolle Doktorarbeit meistern zu können. Außerdem bedanke ich mich bei den zwei weiteren Gutachtern Prof. Oliver Benson und Prof. Matias Bargheer sowie bei den Kommissionsmitgliedern Prof. Kurt Busch und Prof. Jürgen Rabe für ihr Interesse und Engagement.

Mein besonderer Dank gilt meinen engsten Kollegen und Vorgesetzten. Vor allem mein Abteilungsleiter Dr. Michael Wörner hat mich mit seinen Ideen, konstruktiven Ratschlägen und fachlich wertvollen Diskussionen immer unterstützt. Ebenso danke ich Dr. Christoph Hauf für die gute und enge Zusammenarbeit im Labor sowie für die ausgiebigen und hilfreichen Erklärungen zu allen Aspekten der Röntgenbeugung. Dr. Vincent Juvé für die gute Einarbeitung in das Röntgenlabor und den allgemeinen Einstieg in die zeitaufgelöste Röntgenbeugung. Jannick Weißhaupt für die bedingungslose Bereitschaft, für jede noch so ausweglose Fragestellung der Physik oder der Programmierung eine kluge Antwort zu finden. Antonio-Andres Hernández Salvador für die stetige Verbesserung und Weiterentwicklung der Femtosekunden-Röntgenquelle. Prof. Klaus Reimann für die ausführliche und anschauliche Beantwortung jeder komplexen Frage der Physik. Alle Zusammen waren durch ihre kreativen Denkanstöße und Hilfestellungen maßgeblich am Erfolg meiner Promotion beteiligt.

Zusätzlich zu den physikalischen Diskussionen danke ich meinen Freunden, Mitdoktoranden, jetzigen und ehemaligen Kollegen: Dr. Carmine Somma, Dr. Giulia Folpini, Dr. Ahmed Ghalgaoui, Dr. Sajjad Hoseinkhani, Dr. Janne Hyyti, Dr. Fabian Dahms, Sten Wenzel, Felix Mahler, Dr. Lorenz von Grafenstein, Drew Morill, Dr. Sebastian Friede, Dr. René Costard, Dr. Tobias Tyborski und Dr. Torsten Siebert, die auch abseits des Doktorandenlebens zu einer guten und erinnerungswürdigen Zeit beigetragen haben.

Mein herzlicher Dank gilt auch den Mitarbeitern der Werkstatt: Peter Scholze, Thomas Müller und Jörg Schulze, die mir durch eine schnelle, durchdachte und präzise Fertigung mechanischer Bauteile stets behilflich waren. Alexandra Wettstein, Claudia Brigel und Gabriele Kordaß danke ich für ihre Hilfe bei allen verwaltungstechnischen Vorgängen.

Besonderer Dank gilt meiner Mutter und meinem Vater, für ihre bedingungslose und stetige Unterstützung bei all meinen Wünschen und Zielen - von Kindheit an. Ihnen widme ich diese Arbeit. Ebenfalls danke ich ganz besonders meiner Partnerin Lena Christina Dugnus, die es geschafft hat, mich stets aufzubauen und zu motivieren.



## Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der von mir gemäß §7 Abs. 3 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, veröffentlicht im Amtlichen Mitteilungsblatt der Humboldt-Universität zu Berlin Nr. 126/2014 am 18.11.2014 angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 19. Februar 2018

---

Marcel Holtz